

**Über die Spaltung von Tosylhydrazonen
überbrückter Systeme und offenkettiger
Dicarbonylverbindungen**

Habilitationsschrift
zur Erlangung der Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von
Dr. Kurt Geibel

Über die Spaltung von Tosylhydrazonen überbrückter Systeme und offenkettiger Dicarbonylverbindungen

Habilitationsschrift
zur Erlangung der Venia legendi
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt

von

Dr. Kurt Geibel



Dekan: Prof. Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Bestmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hesse

Tag des Probevortrags: 26.5.1970

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Für das mir bei der Durchführung dieser Arbeit zuteilgewordene große Interesse und für die gewährte großzügige Unterstützung bin ich den Herren Professoren Dr. G. H e s s e und Dr. H. J. B e s t m a n n zu tiefem Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0022

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

	Seite
Z u s a m m e n f a s s u n g	1
T h e o r e t i s c h e r T e i l	
I. Problemstellung und Allgemeines	4
II. Norbornenyl-, Norbornyl-, Bicyclo[2.2.2]octenyl- und Bicyclo[2.2.2]octyl-carbene	
1. Ausgangsaldehyde	9
2. NMR-Spektren von Norbornenen und Bicyclo[2.2.2]octenen	11
3. Freisetzung der Carbene und deren Folgeprodukte	14
III. α -Diazocarbonsäureester aus α -Ketosäureestern	
1. Versuche zur Darstellung von endo-2-Norbornen-(5)-yl-diazoessigsäure-methylester. .	24
2. Spaltung von α -Ketosäureester-tosylhydrazonen	27
3. syn/anti-Isomerie der Tosylhydrazone	28
4. endo-2-Norbornen-(5)-yl-diazoessigsäure-methylester	31
IV. Sauerstoffüberbrückte Verbindungen	
1. Alkalisch-thermische und photolytische Spaltung des endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazons	33
2. endo- und exo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]octen	38

3. Einwirkung von Säuren auf endo- bzw. exo- 6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo- [3.2.1.0 ^{2.4}]octen und cis- bzw. trans- 3.4-Benzo-2.5-dihydroxy-2.5-diphenyl- bicyclo[4.1.0]hepten	43
--	----

V. Umsetzungen mit 1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo- tricyclo[3.2.1.0 ^{2.4}]octen-(6) und endo-5- Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-bicyc- lo[2.2.1]hepten-(2)	
1. 1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo- [3.2.1.0 ^{2.4}]octen-(6)	51
2. endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl- bicyclo[2.2.1]hepten-(2)	54

VI. Alkalisch-thermische Spaltung von Bis- tosylhydrazonen

1. Allgemeines	56
2. 1.2-Dicarbonyl-Verbindungen	58
3. 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen	59
4. 1.4-Dicarbonyl-Verbindungen	63

Experimenteller Teil	66
--------------------------------	----

Literaturverzeichnis	105
--------------------------------	-----

Z u s a m m e n f a s s u n g

Das durch Diels-Alder-Addition von Acrolein an Cyclopentadien erhaltene Gemisch von endo- und exo-5-Formyl-norbornen-(2) konnte gaschromatographisch getrennt und die Konfiguration beider isomerer Aldehyde mit Hilfe ihrer NMR-Spektren bestimmt werden. Auf Grund der NMR-Signalzuordnung war es möglich, die Zusammensetzung des Gemisches und des gleichfalls durch eine Diels-Alder-Synthese erhältlichen endo- und exo-5-Formyl-bicyclo[2.2.2]octen-(2)-Gemisches zu ermitteln.

Bei der Bamford-Stevens-Reaktion werden durch Spaltung von Tosylhydrazonen Diazoverbindungen erhalten, die, falls sie nicht durch Mesomerie stabilisiert sind, bei den herrschenden Reaktions-temperaturen unter Stickstoffabspaltung in Folgeprodukte der dabei intermediär gebildeten Carbene übergehen.

Die alkalisch-thermische Zersetzung des 5-Formyl-norbornen-(2)-tosylhydrazon-Gemisches in Tetraglyme ergab 5-Methylen-norbornen, Bicyclo[3.2.1]octadien-(2.6), exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6). Das Tosylhydrazon-Gemisch des hydrierten Ausgangsaldehyds lieferte die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe 2-Methylen-norbornan, Bicyclo[3.2.1]octen-(2), endo- und exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octan.

Bei der Spaltung des 5-Formyl-bicyclo[2.2.2]octen-(2)- und 2-Formyl-bicyclo[2.2.2]octan-tosylhydrazons konnten neben 5-Methylen-bicyclo[2.2.2]octen-(2) bzw. 2-Methylen-bicyclo[2.2.2]octan die bisher unbekannten Kohlenwasserstoffe endo- und exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonen-(6) bzw. Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonan erhalten werden.

Aus α -Ketosäureestern, wie Brenztraubensäureester, Phenylglyoxylsäureester und α -Ketoglutarensäureester lassen sich durch Spaltung ihrer Tosylhydrazone in Diglykol in guten Ausbeuten die entsprechenden α -Diazocarbonsäureester gewinnen. In gleicher Weise ist aus endo-2-Norbornen-(5)-yl-glyoxylsäuremethylester der anderweitig nicht zugängliche endo-2-Norbornen-(5)-yl-diazoessigsäuremethylester erhalten worden.

Da Untersuchungen über das Verhalten von Bis-tosylhydrazonen bei der Bamford-Stevens-Reaktion bislang nicht vorlagen, wurden, als Vertreter von 1.3-Dicarbonylverbindungen, Dimethylmalondialdehyd- bzw. 3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4)-bis-tosylhydrazon der alkalisch-thermischen Spaltung unterworfen. Das erste zerfällt unter Bildung von 3.3-Dimethyl-cyclopropen und 1-Methyl-cyclobuten, während das letztere Tetramethyl-cyclopropen als Hauptprodukt liefert. Als 1.4-Dicarbonylverbindungen wurden Hexandion-(2.5) und Fumardialdehyd gewählt, deren Bis-tosylhydrazone zu den B-C-H-Einschiebungsprodukten der intermediär gebildeten Carbene reagierten und im einen Fall ein Gemisch aus trans-trans- und cis-trans-Hexadien-(2.4), im anderen Butatrien ergaben.

Die Umsetzung von reinem Cyclopropen mit Diphenyl-isobenzofuran führt zu endo- und exo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo-[3.2.1.0^{2.4}]hepten. Ist Cyclopropen dagegen nicht völlig säurefrei, reagiert die exo-Tricycloverbindung sofort zu 3.4-Benzo-2.5-trans-dihydroxy-2.5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten, das mit Eisessig/Salzsäure zu 6.7-Dihydro-6.9-diphenyl-5H-benzocycloheptenon-(5) umlagert. Das hieraus durch "steric approach control" in stereoselektiv verlaufender Reduktion erhältliche 6.7-Dihydro-5-hydroxy-6.9-diphenyl-5H-benzocyclohepten gibt beim Dehydratisieren mit Schwefelsäure nicht das erwartete 5.8-Diphenyl-7H-benzocyclohepten, sondern infolge Hydridwanderung 6.9-Diphenyl-5H-benzocyclohepten. Weiterhin ergibt die exo-Tricycloverbindung in Spuren Säure enthaltendem Methanol 3.4-Benzo-2.5-trans-dimethoxy-2.5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten und bei Chromatographie an Aluminiumoxid unter cisoider Ringöffnung 3.4-Benzo-2.5-cis-dihydroxy-2.5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten.

Die endo-Tricycloverbindung erleidet dagegen erst in Eisessig/Salzsäure Ringöffnung und Umlagerung zu 2-Chlormethyl-1.4-diphenyl-naphthalin. Für die jeweils unter stereospezifischer Umlagerung der exo- bzw. endo-Tricycloverbindung verlaufende Ringöffnung wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Bei der Spaltung von 1.4-Epoxy-endo-2-formyl-1.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-tosylhydrazon konnte neben unbekannten

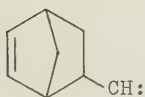
Produkten nur 1.4-Epoxy-2-methylen-1.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin nachgewiesen werden.

endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) reagiert lediglich an der Aldehydgruppe mit Tosylhydrazin zum Tosylhydrazon, dessen Spaltungsprodukte nicht aufgeklärt werden konnten.

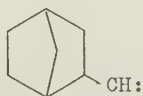
Theoretischer Teil

I. Problemstellung und Allgemeines

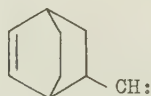
Carben-Reaktionen an geeigneten offenkettigen und cyclischen Systemen waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, da sich mit ihrer Hilfe überraschend einfache Synthesewege zu sonst nur schwer oder überhaupt nicht zugänglichen, zum Teil unter starker Ringspannung stehenden cyclischen Systemen eröffneten¹⁾. Es war daher naheliegend, die noch unbekannten 2-Norbornen-(5)-yl- (1), 2-Norbornyl- (2), 2-Bicyclo[2.2.2]octen-(5)-yl- (3) und 2-Bicyclo[2.2.2]octyl-carbene (4) darzustellen und ihre intramolekularen Reaktionen zu untersuchen.



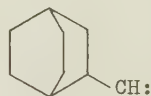
1



2



3



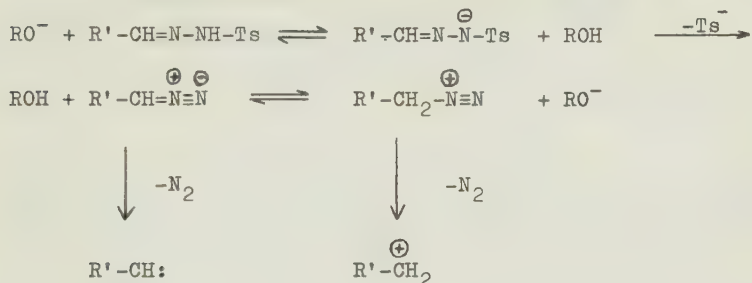
4

Als eindeutige Carbenquelle dient lediglich die thermische oder lichtinduzierte Stickstoffabspaltung aus Diazoverbindungen, nachdem sich zeigte, daß Versuche, Carbene aus metallorganischen Verbindungen zu erzeugen zur Vorsicht mahnen. Nach einem Vorschlag von Closs²⁾ werden daher alle Umsetzungen, die in einigen, nicht aber in allen Punkten mit dem Verhalten freier Carbene übereinstimmen, als "carbenoide Reaktionen" bezeichnet.

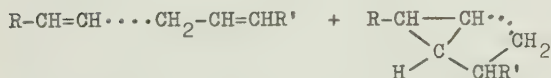
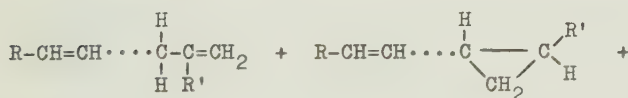
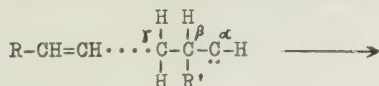
Die Erzeugung der oben genannten bicyclischen Carbene wirft die Frage nach der Herstellung der entsprechenden instabilen Diazoalkene bzw. -alkane auf.

Bamford und Stevens³⁾ fanden, daß die alkalische Spaltung von Tosylhydrazonen in Glykol zu Diazoverbindungen führt. Entstehen dabei die relativ stabilen Aryldiazoverbindungen oder Diazoketone, so können sie leicht isoliert werden, wogegen Diazoalkane meist durch das Lösungsmittel zu Diazoniumionen protoniert werden und nach Stickstoffverlust in Carboniumionen übergehen. Die Zersetzung führt jedoch in protonenfreien Lö-

sungsmitteln mit großem Basenüberschuß (Natriummethanolat) zu "Carben"-Produkten, wenn dafür gesorgt wird, daß entstehendes Methanol, das protonierend wirken kann, möglichst schnell entfernt wird⁷⁾.



Alkylcarbene reagieren bevorzugt mit β - und γ -C-H-Bindungen unter Bildung von Olefinen und Cyclopropanderivaten. Außerdem können Alkylwanderungen und bei Alkenylcarbenen intramolekulare Additionen an Doppelbindungen auftreten.

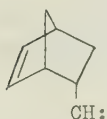


Die starren Ringsysteme von 1, 2 und 3 ermöglichen jeweils zwei definierte Lagen des Carben-Kohlenstoffatoms in Bezug auf das Ringgerüst. Bei 4 werden beide Stellungen aus Symmetriegründen identisch.

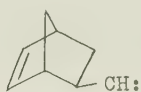
Substituenten an bicyclischen Systemen werden als endo-ständig

bezeichnet, wenn sie zur größeren Brücke bzw. bei gleicher Brückengliederzahl zu der eine Doppelbindung enthaltenden Brücke hin stehen (1a, 2a und 3a); weisen sie davon weg (1b, 2b und 3b), werden sie als exo-ständig bezeichnet.

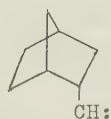
Die endo/exo-Carbenpaare müßten bei Einschiebungen in β -CH-Bindungen endo- bzw. exo-ständige Cyclopropanringe bilden, wogegen sich nur die endo-Carbene 1a und 3a an die Doppelbindung addieren könnten.



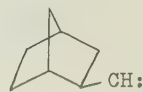
1a



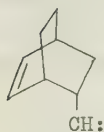
1b



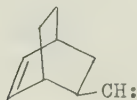
2a



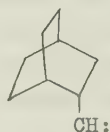
2b



3a

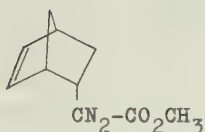


3b

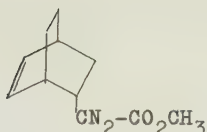


4

Wegen der bei Alkyl- bzw. Alkenylcarbenen vorherrschenden Einschiebung in β - und γ -CH-Bindungen war eine intramolekulare Addition an die Doppelbindung bei 1a und 3a kaum zu erwarten. Die Addition an Doppelbindungen zu Cyclopropancarbonsäureestern wird aber gerade bei der mit aktivem Kupferpulver oder Kupfer(I)-salzen katalysierten Zersetzung von α -Diazocarbonsäureestern über einen "carbenoiden" Mechanismus zur Hauptreaktion, da Alkoxy-carbonylcarbenoide nicht mehr zu Einschiebungen in CH-Bindungen befähigt sind⁸⁻¹²). Es lag daher nahe, nach einem Weg zur Darstellung des endo-2-Norbornen-(5)-yl-diazoessigsäuremethylesters (5) bzw. endo-2-Bicyclo[2.2.2]octen-(5)-yl-diazoessigsäuremethylesters (6) zu suchen, um zu prüfen, ob der Abstand zwischen den aus ihnen resultierenden Carbenoid-Zentren und der Doppelbindung für eine Addition ausreichend gering ist.

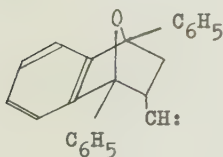


5

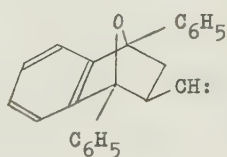


6

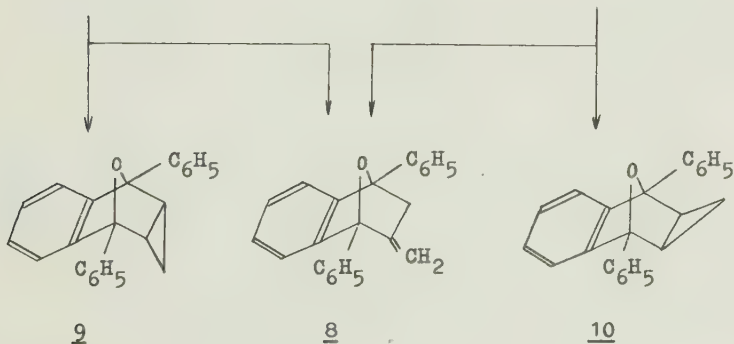
Die aus den Carbenen 7a und 7b durch β - und γ -C-H-Bindungseinschiebung evtl. erhältlichen sauerstoffüberbrückten Verbindungen, 1.4-Epoxy-2-methylen-1.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (8), endo- (9) und exo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo-[3.2.1.0^{2.4}]hepten (10), sollten sich bei protonkatalysierter Ringöffnung zu Benzocycloheptatrien- oder Naphthalinderivaten umlagern. Im Falle der tricyclischen Äther 9 und 10 sollten sich dabei, durch die verschiedene Molekülgeometrie bedingt, deutliche Unterschiede in den Reaktionsprodukten zeigen.



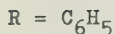
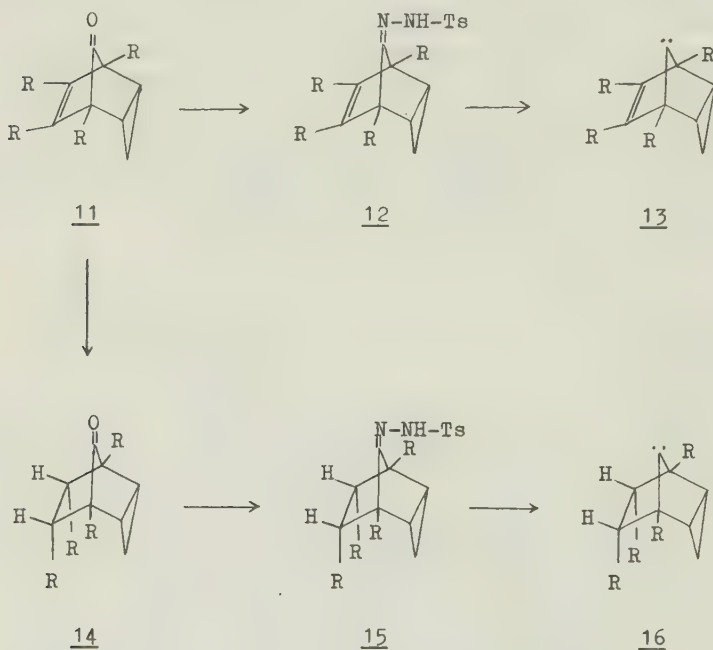
7a



7b



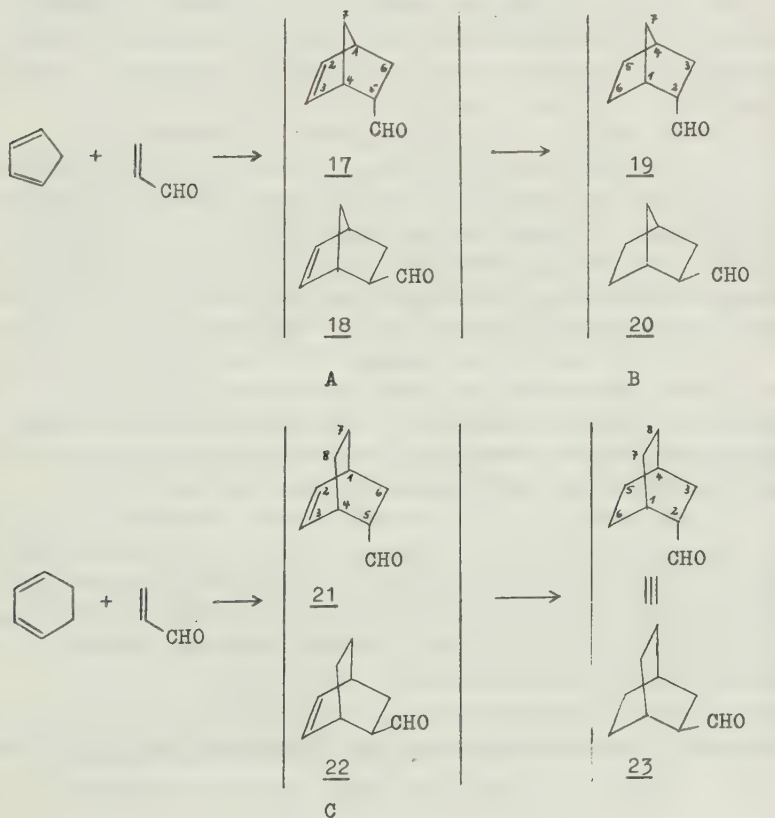
Ein Carben-Zentrum als Brücke eines Norbornen- oder Norbornan-systems sollte zu stark ringgespannten Verbindungen und zu Um-lagerungsprodukten führen. Als leicht zugängliche Ausgangsver-bindung bietet sich dafür das tricyclische Keton¹³⁾ 11 an, des-sen Tosylhydrazon 12 bei alkalisch-thermischer Spaltung oder lichtinduzierter Zersetzung seines Lithiumsalzes zur Freisetzung des Brücken-Carbens 13 dienen könnte. Nach Hydrieren der Doppel-bindung von 11 wäre über das aus 14 erhältliche Tosylhydrazon 15 auch das Brücken-Carben 16 zugänglich.



II. Norbornenyl-, Norbornyl-, Bicyclo[2.2.2]octenyl- und Bicyclo[2.2.2]octyl-carbene

1. Ausgangsaldehyde

Für die Darstellung der Carbene 1 - 4 boten sich als Ausgangsverbindungen die über eine Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien bzw. Cyclohexadien-1.3 an Acrolein erhältlichen bicyclischen Aldehyde 17, 18, 21 und 22 an, die dabei als Gemische A¹⁴⁾ und C¹⁵⁾ anfallen. Hydrierung von A bzw. C führt zu dem aus 19 und 20 bestehenden Aldehydgemisch B¹⁴⁾ bzw. zu 23¹⁵⁾.



Im allgemeinen liegen die bei der (kinetisch kontrollierten) Diels-Alder-Reaktion erhaltenen Addukte überwiegend oder ausschließlich in der thermodynamisch instabilen endo-Konfiguration vor. Dieser Befund war schon lange bekannt und als "Aldersche Regel" bezeichnet worden¹⁶⁾. Neuere Untersuchungen zeigten jedoch, daß der Gültigkeitsbereich der Regel nicht auf alle Systeme ausgedehnt werden kann¹⁷⁾. Vor kurzem haben Woodward und Hoffmann¹⁸⁾ aufgrund von MO-Betrachtungen über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei electrocyclischen Reaktionen Regeln aufgestellt, die auch für Diensynthesen genauere Vorhersagen der dabei zu erwartenden Konfiguration gestatten.

Quantitative Vorhersagen über das endo/exo-Verhältnis sind bis heute nicht möglich. Da bei substituierten Norbornenen das exo-Isomere die thermodynamisch stabilere Konfiguration darstellt, kann sich bei genügend langer Reaktionszeit und hoher Temperatur während der Diensynthese das Gleichgewicht zugunsten dieser Form verschieben.

Dies trifft offenbar für entsprechende Verbindungen in der Bicyclo[2.2.2]octen-Reihe nicht zu. Bei Equilibrierungsversuchen von 5-Nitro- und 5-Carbomethoxy-norbornen-(2) bzw. -bicyclo-[2.2.2]octen-(2) fanden Quелlette und Booth²⁵⁾, daß bei den Bicyclo[2.2.2]octen-Verbindungen die endo-Konfiguration im Gleichgewicht vorherrscht. Vermutlich sind die Wechselwirkungen zwischen exo-Substituent und den Brückenwasserstoffatomen an C-8 bzw. C-7 größer als bei den entspr. Norbornenen.

Trotz hoher Temperatur und langer Reaktionszeit ist auch bei der Darstellung von C der Anteil des endo-Aldehyds 21 wesentlich größer als der des Aldehyds 17 im Gemisch A, obwohl die Umsetzung hier rasch und nahe der Zimmertemperatur verläuft.

Um die Zusammensetzung der Gemische A und C bestimmen zu können, mußte eine Methode gewählt werden, bei der keine Umlagerung der endo- in die exo-Aldehyde stattfindet und die gleichzeitig eine Zuordnung zu den stereoisomeren Formen gestattet. Hierfür bot sich die auf strukturelle Unterschiede besonders empfindlich ansprechende NMR-Spektroskopie an.

Um zuverlässige Aussagen über die Lage der Protonensignale der einzelnen Aldehyde zu erhalten war es zunächst nötig, die beiden

Stereoisomeren eines endo/exo-Aldehydpaares zu trennen. Durch präparative Gaschromatographie bei 160° konnten aus dem Gemisch A endo- (17) und exo-5-Formyl-norbornen-(2) (18) mit genügender Reinheit erhalten werden. Während des Trennvorgangs trat allerdings teilweise Umlagerung von 17 in 18 ein.

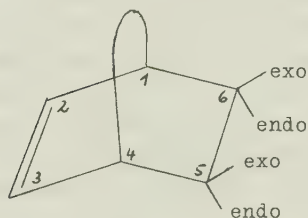
2. NMR-Spektren von Norbornenen und Bicyclo[2.2.2]octenen

Infolge der starren und käfigartigen Struktur dieser Verbindungen liegen bestimmte Gerüst- oder Substituentenprotonen innerhalb solcher Abstände, bei denen sich noch Abschirmungseffekte entfernter liegender Bindungen oder magnetisch anisotroper Gruppen bemerkbar machen können. Die Gerüstprotonen zeigen daher nicht die bei offenkettigen und frei drehbaren Atomgruppierungen gewohnten Gesetzmäßigkeiten in den Absorptionslagen, deren Zuordnung deswegen oft Schwierigkeiten bereitet. Die Spektren zeichnen sich meist durch große Komplexität aus, die daher rührt, daß die Protonen definierte Winkel zueinander besitzen, die zu mehreren Spin-Spin-Nah- und Fernkopplungen Anlaß geben.

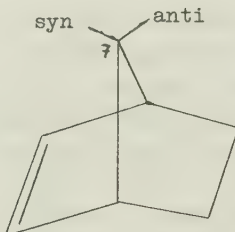
Gerade diese strukturabhängigen Abschirmungs- und Spinwechselwirkungseffekte ermöglichen aber in manchen Fällen eine einfache Zuordnung für die endo- oder exo-Anordnung von Substituenten und waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen an Norbornenen¹⁹⁻²⁷⁾, Bicyclo[2.2.2]octenen²⁷⁻²⁹⁾, ihrer gesättigten Analoga und ähnlichen Systemen^{30,31)} und zeigten u.a., daß

- a) bei endo- oder exo-cis-5.6-Disubstitution die Vinylprotonensignale wenig aufgespalten sind und annähernd als schmales Triplett erscheinen (zur Nummerierung der C-Atome siehe S. 12, D),
- b) bei endo-5-substituierten Verbindungen die Differenz der chemischen Verschiebung für die beiden Vinylprotonen größer ist - und somit zu einer breiteren Linienaufspaltung führt (meist 8 Linien vom ABX-Typ) - als bei den entsprechenden exo-substituierten Isomeren,
- c) endo-ständige Gerüst- und Substituentenprotonen bei höherem Feld absorbieren als entsprechende exo-ständige,

- d) bei endo-5-substituierten Verbindungen das C-6-endo-Proton oft bei höchstem Feld (9,0-9,5 τ) erscheint und ein völlig anderes Aufspaltungsmuster zeigt (meist 8 Linien) als das des C-6-exo-Protons, und
- e) bei Verbindungen mit an C-5 und C-6 endo-ständig ankondensiertem Cyclopropanring die Vinylprotonen stark abgeschirmt werden³²⁾.



D



E

Früher gefundene Gesetzmäßigkeiten, wonach sich in Norbornenen die Absorptionen von C-5- und C-6-endo-Protonen nach dem Hydrieren der Doppelbindung nach tiefem Feld, exo-Protonen nach hohem Feld verschieben²⁶⁾ und wonach das 7-syn-Proton (vgl. E) in Norbornenen bei höherem Feld als das 7-anti-Proton absorbieren soll (vgl. Davis und van Auken²³⁾) erwiesen sich als nicht allgemein gültig.

Die NMR-Spektren der Aldehyde 17 und 18 (Abb. 1 und 2) unterscheiden sich, wie nach dem oben Gesagten zu erwarten war, wesentlich voneinander, was gleichzeitig auch Moen und Makowski¹⁹⁾ fanden. Da sowohl die Aldehydprotonen von 17 als auch diejenigen von 21 um 0.3 - 0.4 ppm bei höherem Feld absorbieren als jene von 18 bzw. 22, läßt sich die Zusammensetzung der Gemische A und C und folglich auch des durch Hydrieren von A gebildeten Gemisches B NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Signalintensitäten der endo- und exo-Aldehydprotonen bestimmen.

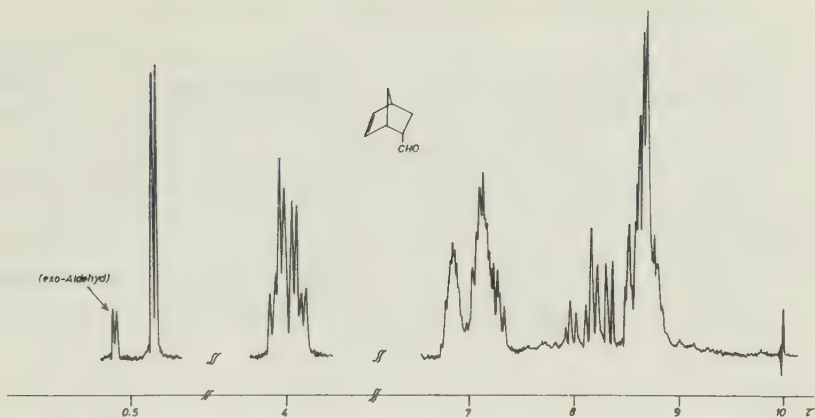


Abb. 1. NMR-Spektrum von endo-5-Formyl-norbornen-(2);
60 MHz, CCl_4 , TMS.

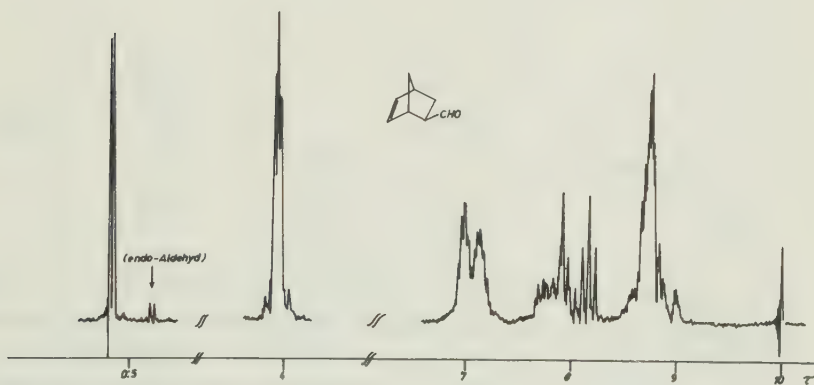
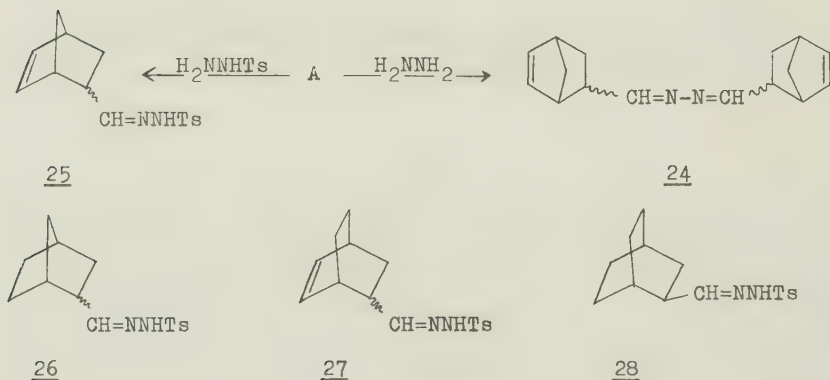


Abb. 2. NMR-Spektrum von exo-5-Formyl-norbornen-(2);
60 MHz, CCl_4 , TMS.

3. Freisetzung der Carbene und deren Folgeprodukte

Versuche, die zur Erzeugung der Carbene 1a und 1b benötigten Diazoalkene durch Dehydrierung der Hydrazone von 17 und 18 nach Staudinger³³⁾ zu erhalten scheiterten daran, daß die Umsetzung von A mit Hydrazin zum Azin 24 führte. Erfolgversprechender schien daher die alkalisch-thermische Spaltung der Aldehyd-tosylhydrazone zu sein, bei deren Bildung kein Azin entstehen kann.

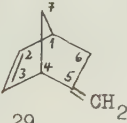
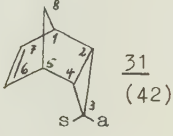
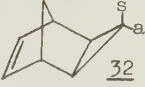
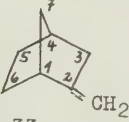
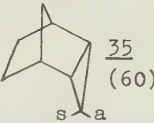
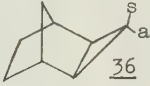
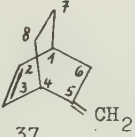
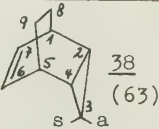
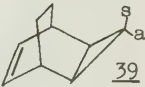
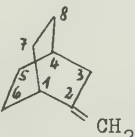
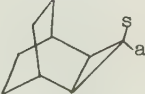
Aus A, B, C und 23 lassen sich mit guten Ausbeuten die Tosylhydrazone 25 - 28 gewinnen, die in absol. Tetraglyme und mit Natrium-methanolat als Base bei 140° unter vermindertem Druck zersetzt wurden.



Die in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangenen, z. Tl. sehr flüchtigen Folgeprodukte wurden gaschromatographisch getrennt und über ihre IR- und NMR-Spektren identifiziert. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische.

Alle bei der Zersetzung der Tosylhydrazone entstandene Alkyl- bzw. Alkenylcarbene reagieren bevorzugt unter Einschub in die sterisch günstigste cis- β -C-H-Bindung an C-3 bzw. C-6 unter Bildung eines Cyclopropanrings zu endo-³⁴⁾ (31) und exo-Tricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octen-(6)³⁵⁾ (32), endo-³⁶⁾ (35) und exo-Tricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octan³⁵⁾ (36), endo- (38) und exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]-

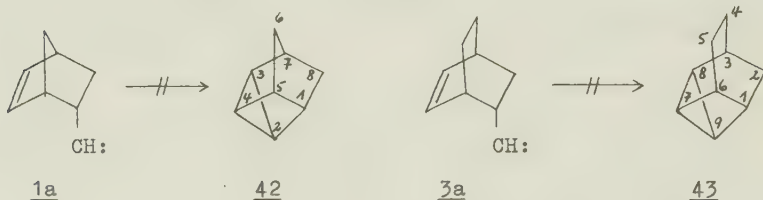
Tabelle 1

Ge- misch	Al- de- hyd %	Ges.- Ausb. %	Zusammensetzung d. Kohlenwasserstoff- gemisches (%)		
A	<u>17</u> 79	60			 <u>31</u> (42)
	<u>18</u> 21		<u>29</u> (40)	<u>30</u> (7)	 <u>32</u> (11)
B	<u>19</u> 84.5	65			 <u>35</u> (60)
	<u>20</u> 15.5		<u>33</u> (19.5)	<u>34</u> (9.5)	 <u>36</u> (11)
C	<u>21</u> 89	57			 <u>38</u> (63)
	<u>22</u> 11		<u>37</u> (29)		 <u>39</u> (8)
	<u>23</u> 100	70			 <u>41</u> (86)

nonen-(6) (39) und Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonan³⁷⁾ (41).

Alkylwanderung zum Carben-Kohlenstoff unter Ringerweiterung trat nur in geringem Maße beim ringgespannten³⁸⁻⁴⁰⁾ Norbornen- bzw. Norbornansystem zu Bicyclo[3.2.1]octadien-(2.6)^{41,42)} (30) und Bicyclo[3.2.1]octen-(6)^{41,43)} (34) auf.

Der vom Bicyclo[2.2.2]octan- zum Norbornensystem zunehmende s-Charakter der C-H-Bindungen äußert sich darin, daß die Einschiebung der Carbene in die B-C-H-Bindung zunehmend erleichtert ist. So bildet sich 5-Methylen-norbornen⁴⁴⁾ (29) zu 40 Prozent, 2-Methylen-bicyclo[2.2.2]octan⁴⁵⁾ (40) dagegen nur zu 14 Prozent, während 2-Methylen-norbornan⁴⁶⁾ (33) (19.5 %) und 5-Methylen-bicyclo[2.2.2]octen-(2)⁴⁴⁾ (37) (29 %) eine Mittelstellung einnehmen. Addition an die Doppelbindung in 1a zu Tetracyclo[3.3.0.0^{2.4}.0^{3.7}]octan⁴⁷⁾ (42) bzw. in 3a zu Tetracyclo[4.3.0.0^{3.8}.0^{7.9}]nonan (43) wurde nicht beobachtet.



Die Kohlenwasserstoffe 38, 39 und 41³⁷⁾ waren bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Versuche, 38 analog der Darstellung von 31³⁴⁾ durch Diels-Alder-Addition von Cyclohexadien bei Raumtemperatur an Cyclopropen zu erhalten, blieben erfolglos. Anwendung von höherer Temperatur und Druck verbietet sich wegen der thermischen Instabilität von Cyclopropen³⁴⁾.

Um die Struktur von 35, dessen spektroskopische Daten nicht bekannt waren³⁶⁾, weiter zu sichern, wurde 31 in absol. methanol. Lösung mit aus Kalium-Azodicarbonat freigesetztem Diimid⁴⁸⁾ hydriert, wobei die IR- und NMR-Spektren der nach dem Hydrieren isolierten Verbindung mit denen von 35 übereinstimmten. Ebenso erwies sich das auf die gleiche Weise erhaltene Hydrierungsprodukt von 38 identisch mit 41.

Die Anordnung des Cyclopropanrings in 38 und 39 ergibt sich einmal aus dem bei der Darstellung erhaltenen Mengenverhältnis bezüglich der Ausgangsaldehyde 21 und 22 und zum andern aus den NMR-Spektren (Abb. 3 und 4). Die endo-Stellung des Cyclopropanrings in 38 äußert sich darin, daß die relativen chemischen Verschiebungen der Cyclopropan- und Brückenprotonen größer sind als bei der exo-Verbindung 39. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Spektren von 31 und 32. Die Vinylprotonen von 38 liegen nahezu über der Ebene des Cyclopropanrings und erfahren im Gegensatz zu 39 eine starke Abschirmung [vgl. S. 12, Abschn. e)].

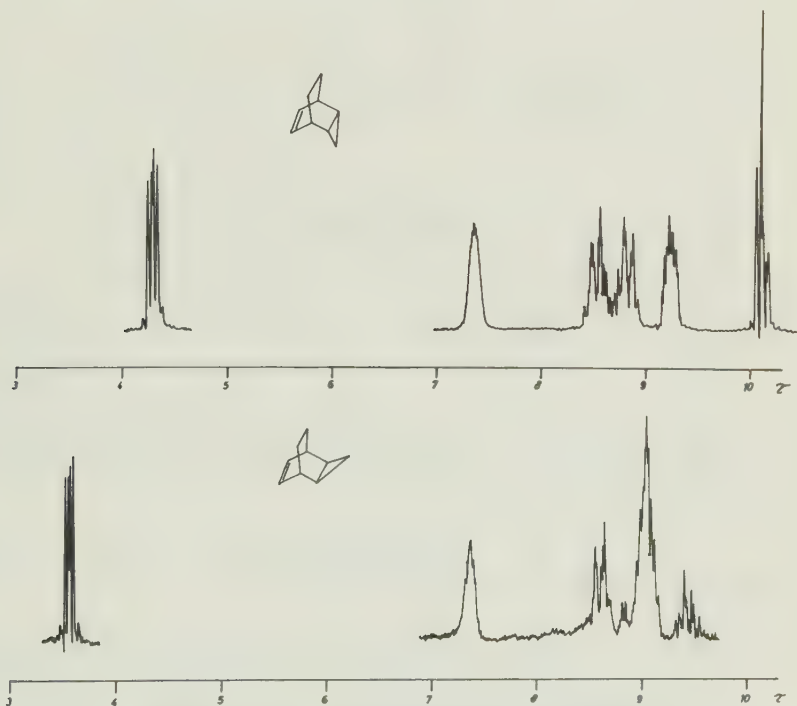


Abb. 3 und 4. NMR-Spektren von endo-Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonen-(6) und exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonen-(6); 100 MHz, CCl₄, TMS.

Die chemischen Verschiebungen von Cyclopropanprotonen sind ungewöhnlich hoch und liegen z. B. für Cyclopropan selbst (in CCl_4) bei 9.78τ , während Protonen von Methylengruppen offenkettiger Kohlenwasserstoffe bei $8.65 - 8.85 \tau$ absorbieren. Patel, Howden und Roberts⁴⁹⁾ berechneten die chemischen Verschiebungen für eine Anzahl substituierter Cyclopropane aufgrund der Annahme, daß in der Ebene des Cyclopropanrings (wegen des teilweisen Doppelbindungscharakters der Cyclopropan-C-C-Bindungen) ein Kreisstrom von Elektronen auftritt, der zu einer ober- und unterhalb der Cyclopropanringebene positiven Abschirmung führen soll. Tori und Kitahonoki³²⁾ stellten mehrere substituierte, die Struktur von 38 besitzende Verbindungen her und verglichen die chemischen Verschiebungen verschiedener Protonen mit denjenigen in entsprechenden Verbindungen ohne Cyclopropanring. Sie berechneten die chemischen Verschiebungen der Protonen im Gegensatz zum obigen Kreisstrommodell auf der Basis der diamagnetisch anisotropen Abschirmung der Cyclopropan-C-C-Bindungen nach der allgemeinen Formel (44), wobei sie für die C-2/C-4-Cyclopropanbindung nachträglich den $\Delta\delta$ -Anteil einer C-C-Einfachbindung abzogen, da diese Bindung ja bereits in den von ihnen als Bezugssubstanzen gewählten Verbindungen vorhanden war. Anstelle des für eine C-C-Einfachbindung gültigen Wertes von $\Delta\chi = -5.5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{Molekül}$ benutzten sie für die Cyclopropan-C-C-Bindung den empirischen Wert von $\Delta\chi = -20 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{Molekül}$. Die von ihnen bei dieser Näherungsrechnung gefundenen Werte für die chemische Verschiebung der Vinylprotonen waren gegenüber den beobachteten um ca. 0.1 ppm zu klein.

$$\Delta \delta \text{ (ppm)} = \frac{\Delta \chi}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{3 \cos^2 \Theta_i - 1}{R_i^3} \quad (44)$$

$\Delta \delta$: Änderung d. chem. Verschiebung eines Protons mit und ohne Beeinflussung durch einen Cyclopropanring

$\Delta \chi$: $-20 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{Molekül}$ (für die Cyclopropan-C-C-Bindung)

Θ_i : Winkel zwischen der betrachteten Cyclopropan-C-C-Bindung und der Linie R_i

R_i : Abstand des Mittelpunkts der betreffenden Cyclopropan-C-C-Bindung und dem betrachteten Proton

Eigene Berechnungen der Differenz der chemischen Verschiebungen für die Vinylprotonen von 31 und 32 bzw. 38 und 39 nach Gleichung (45) ergaben gute Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Für andere Protonen ergaben sich jedoch zwischen berechneten und gefundenen Werten größere Abweichungen. Bei der Berechnung wurde die C-2/C-4-Bindung nicht berücksichtigt, da sie in beiden endo/exo-Paaren bereits vorhanden ist. Damit vereinfacht sich Gleichung (44) zu

$$\Delta \delta \text{ (ppm)} = \frac{\Delta X}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{3 \cos^2 \Theta_i - 1}{R_i^3} \quad . \quad (45)$$

Die Winkel und Abstände wurden an Dreiding-Modellen bestimmt, die hier die tatsächlichen Verhältnisse allerdings nicht völlig richtig wiedergeben.

$\Delta \delta$ -Werte der Vinylprotonen nach (45)

	ber.	gef.
<u>31/32</u>	+ 0.60 ppm	+ 0.60 ppm
<u>38/39</u>	+ 0.51 ppm	+ 0.73 ppm

In den Tabellen 2 - 6 sind die τ -Werte der NMR-Absorptionen (100 und 60 MHz, CCl_4 , TMS) der Verbindungen 17, 18, 21, 22 und 29 - 41 und in Tabelle 7 die IR-Absorptionsbanden der Verbindungen 17, 18 und 25 - 41 angegeben.

Für die Tabellen 2 - 6 wurden folgende Abkürzungen verwendet:

a: bei 60 MHz; alle anderen bei 100 MHz.

b: breit c: AB-Typ d: Dublett m: Multiplett

o: Oktett q: Quartett qi: Quintett s: Singulett

se: Septett d,qi: Dublett von Quintetts

d,t: Dublett von Tripletts

du: Duodezett

x: exo-Proton

sx,d: Sextett von Dubletts

n: endo-Proton

Tab.2. NMR-Spektren der Aldehyde 17, 18, 21 u. 22 (τ -Werte)

	<u>17</u> ^a	<u>18</u> ^a	<u>21</u>	<u>22</u>
-CH=CH-	3.95 o	3.87 t	3.85 du=sx,d	3.75
Brücken-	6.84 m	6.97 m	7.05 m	-
kopf-H	7.13 m	7.12 m	7.43 m	-
Brücken-H	8.70 m	8.75 m	8.50 m	-
-CHO	0.58 d	0.21 d	0.75 d	0.45 d
C-5x	7.13 m	-	7.5 m	-
C-5n	-	7.80 m		
C-6x	8.15 m	8.17 m		
C-6n	8.70 m	8.75 m		
Lit.	19), 22)	19)		

Tab.3. NMR-Spektren von 29, 33, 37 und 40 (τ -Werte)

	<u>29</u>	<u>33</u>	<u>37</u> ^a	<u>40</u>
-CH=CH-	4.00 bs	3.82 se	-	-
Brücken-	6.92 bs	7.01 m	7.34 bs	7.88 bs
kopf-H	7.08 bs	7.40 m	7.66 bs	8.30 bs
Brücken-H	8.51 cm	8.56 m	8.65 m	8.43 m
=CH ₂	5.10 bs	5.33 bq	5.15 bs	5.34 bq
	5.37 bs	5.53 q	5.41 bq	5.46 q
C-3x	7.80 c	-	-	-
C-3n	8.30 c	-	-	-
C-6x	-	7.80 cq	-	-
C-6n	-	8.0 bcq	-	-
C-3	-	-	8.0 m	7.74 bq
Lit.	50)		51)	

Tab.4. NMR-Spektren von 30 und 34 (τ -Werte)

	<u>30</u>	<u>34</u> ^a
C-6/C-7	3.93 q 4.45 q	- -
Brückenkopf-H	7.4 m	7.75 m (3H)
Brücken-H	7.5-8.4 m	8.0-8.70 m (7H)
C-2/C-3	4.13 bt 4.94 bd	4.15 bt 4.70 bd
Lit.	41), 42)	41), 43), 52)

Tab.5. NMR-Spektren von 31, 32, 35 und 36 (τ -Werte)

	<u>31</u>	<u>32</u>	<u>35</u>	<u>36</u>
-CH=CH-	4.32 t	3.72 t	-	-
Brücken- kopf-H	7.24 m	7.32 m	7.82 m	7.83 m
Brücken-H	8.24 m	 8.55 q(1H) 8.84 - 9.35 m(5H)	8.14 d,qi(1H) 8.68 m (5H)	8.72 m(4H) 9.12 d,qi(1H) 9.47 m (1H)
C-2/C-4	8.68 m	9.35 m(5H)	9.00 m	9.38 m
C-3a	9.41 m		9.14 qi=d,t	9.75 qi=d,t
C-3s	9.62 m		9.32 q=d,t	10.15 q=d,t
Lit.	34), 53)			43)

Tab.6. NMR-Spektren von 38, 39 und 41 (τ -Werte)

	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>41</u>
-CH=CH-	4.30 q	3.57 q	-
Brückenkopf-H	7.35 m	7.38 m	8.20 m
Brücken-H	8.66 m		8.48 m (4H)
			8.75 m (4H)
C-2/C-4	9.23 m	8.5 -	
		9.2	9.20 m
C-3a		(7H)	9.55 qi=d,t
C-3s	10.1 m(2H) 	9.45 m	9.80 q=d,t
Lit.			37)

Tabelle 7

IR-Absorptionen^{a)} (cm^{-1})

Lit.

<u>17</u>	(2680), 1715, 1340, 1080, 1005, 930, 823	
<u>18</u>	(2680, 1715, 1340, 1068, 1020, 985, 908, 885	
<u>25</u>	3300, 1332, 1160	
<u>26</u>	3300, 1332, 1160	
<u>27</u>	3350, 1350, 1165	
<u>28</u>	3330, 1350, 1165	
<u>29</u>	1661, 1434, 902, 878, 689	
<u>30</u>	1625, 1587, 899, 725, 676	41), 42)
<u>31</u>	1455, 1053, 1047, 1020, 917, 903	34)
<u>32</u>	1488, 1090, 1038, 1017, 963, 909	34), 54)
<u>33</u>	1661, 1447, 1429, 1299, 874, 838	51)
<u>34</u>	1640, 1440, 877, 870, 729, 682	41), 52)
<u>35</u>	1122, 1039, 1006, 922, 897, 858	
<u>36</u>	1285, 1035, 1002, 985, 875	54)
<u>37</u>	1649, 1430, 1368, 877, 854, 695	
<u>38</u>	1380, 1315, 1040, 1002, 709	
<u>39</u>	1350, 1030, 1017, 691	
<u>40</u>	1650, 1455, 1430, 912, 877	45)
<u>41</u>	1115, 1037, 1007, 945, 862	37)

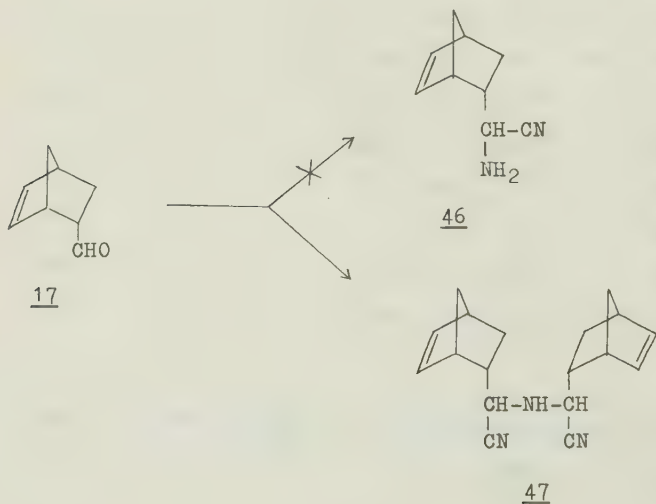
a) 17 und 18 ohne Lösungsmittel, 25, 26, 27 und 28 in KBr,
alle anderen in CCl_4 .

III. α -Diazocarbonsäureester aus α -Ketosäureestern

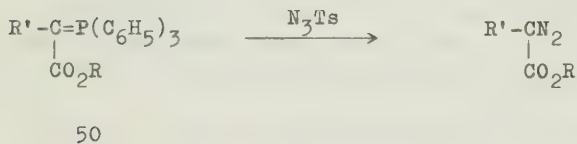
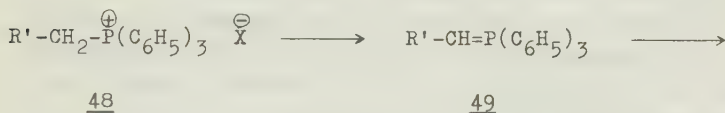
1. Versuche zur Darstellung von endo-2-Norbornen-(5)-yl-diazoessigsäure-methylester

Um, wie auf Seite 6 dargelegt wurde, die intramolekulare Additionsmöglichkeit eines endo-5-Methoxycarbonyl-carbeno-ids an die Doppelbindung des Norbornens bzw. Bicyclo[2.2.2]-octens zu prüfen, mußte zunächst ein Weg zur Darstellung der α -Diazocarbonsäureester 5 bzw. 6 gefunden werden.

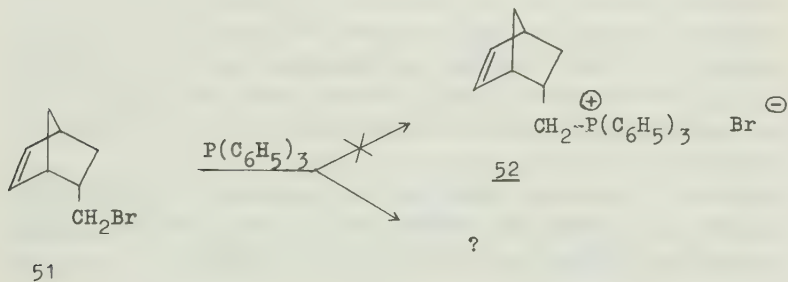
Eine Strecker'sche Synthese⁵⁵⁾ mit dem Aldehyd 17 sollte das Aminonitril 46 ergeben, aus dem nach bekannten Verfahren 5 eventuell zugänglich gewesen wäre. Die Reaktion lieferte aber vorwiegend ein Produkt, dessen massenspektrometrisch gemessenes Molekulargewicht nahezu doppelt so groß wie das von 46 ist und dem nach den IR- und NMR-spektroskopischen Daten die Struktur 47 zugeschrieben werden muß.



Eine weitere Möglichkeit, um 5 zu erhalten, eröffnete sich durch ein von Harvey⁵⁶⁾ angegebenes Verfahren, bei dem aus Triphenylphosphin-alkoxycarbonylalkylenen 50 mit Tosylazid α -Diazocarbonsäureester gebildet werden. Triphenylphosphin-alkoxycarbonylalkylene sind, ausgehend von Phosphoniumsalzen 48, durch Umsetzung der Triphenylphosphin-alkylene 49 mit Chlorameisensäureestern zugänglich⁵⁷⁾.



Das aus Cyclohexadien-(1.3) und Allylbromid erhaltliche endo-5-Brommethyl-norbornen-(2) (51) setzt sich aber mit Triphenylphosphin auch bei längerem Kochen in den dafür geeigneten Lösungsmitteln nicht zu 52 um. Beim Zusammenschmelzen der Komponenten bei 160-180° oder Kochen in Tetralin entsteht zwar ein Phosphoniumsalz, das aber aufgrund des NMR-Spektrums nicht die Konstitution von 52 besitzt.

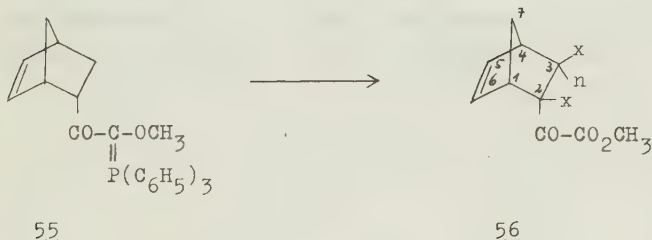
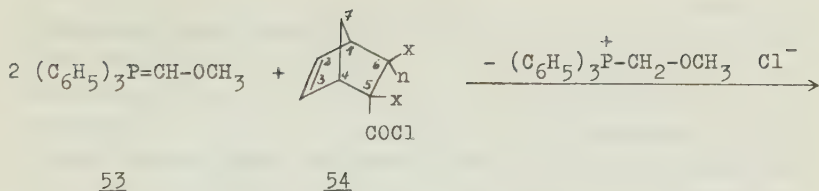


Das erhaltene Phosphoniumsalz besitzt zwar die Formelzusammensetzung von 52, zeigt aber nicht die für Vinylprotonen des Norbornens typischen NMR-Absorptionen und gibt mit Kalium-*t*-butanolat in Benzol ein rotgefärbtes Triphenylphosphin-alkylen, das mit Benzaldehyd eine Wittig-Reaktion eingeht. Das dabei erhaltene Öl besteht aus einem Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe der Bruttozusammensetzung $C_{15}H_{16}$. Aus dem Massenspektrum lassen sich außer dem Molekulargewicht (Mol.-Gew.: 196) keine weiteren Informationen gewinnen, da bisher aus der Bruchstückbildung bei bicyclischen Kohlenwasserstoffen, wie bei den hier vermutlich vorliegenden, keine Fragmentierungsgesetzmäßigkeiten abgeleitet werden konnten. Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffgemisches zeigt Absorptionsmaxima bei 223 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.44), 276 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.53) und eine Schulter bei 318 $m\mu$ und besitzt damit große Ähnlichkeit mit 1-Phenyl-butadien, 3-Benzyliden-cyclopenten und 3-Benzyliden-cyclohexen.

Das NMR-Spektrum ist im Bereich zwischen 8.1 und 9.1 τ sehr komplex (ca. 6H) und zeigt bei 7.20 und 7.35 τ (ca. 2H) die von Brückenkopfprotonen gewohnten breiten Multipletts. Bei 4.10 τ (ca. 1H) findet sich ein wenig aufgelöstes Triplett, bei 3.40 und 3.80 τ je ein verschiedenen Substanzen zugehöriges AB-System und bei 2.80 τ das Multiplett der Phenylprotonen. Auf welche Weise sich das Norbornensystem bei der Darstellung des Phosphoniumsalzes umlagerte und welches Ringgerüst dabei entstanden ist, konnte noch nicht geklärt werden.

Zbiral und Werner⁵⁸⁾ berichteten über die Darstellung des Triphenylphosphin-[endo-5-norbornen-(2)-carbonyl]-methoxymethylens (55) durch Acylierung des Triphenylphosphin-methoxy-methylens (53) mit endo-5-Norbornen-(2)-carbonsäurechlorid (54). Nach Oxidation mit aktivem Bleidioxid erhielten sie schließlich endo-2-Norbornen-(5)-yl-glyoxylsäure-methylester (56).

Nun bedurfte es noch einer Reaktion, bei der die Ketogruppe in eine Diazogruppe umgewandelt werden kann, um aus 56 den gewünschten Diazocarbonsäureester 5 zu gewinnen.



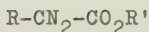
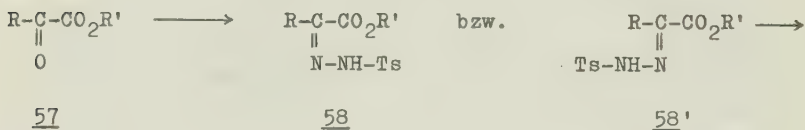
2. Spaltung von α -Ketosäureester-tosylhydrazonen

Muchowski⁵⁹⁾ berichtete über die Darstellung von Phenyl- α -diaoessigsäure-äthylester (59e) aus Phenylglyoxylsäure-äthylester (57e), dessen Tosylhydrazon 58e in Methylenchlorid mit basischem Aluminiumoxid gespalten wurde (vgl. S. 4). Dagegen war es nicht gelungen, aus Brenztraubensäure-äthylester-tosylhydrazon (58a) α -Diazopropionsäure-äthylester (59a) zu erhalten.

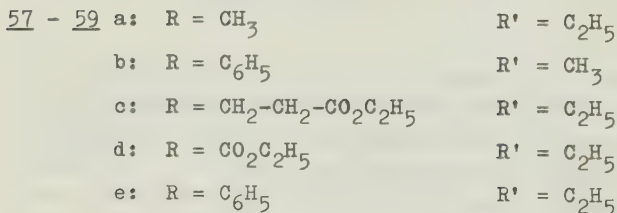
Modelluntersuchungen an den Tosylhydrazonen 58 a - d zeigten, daß sie mit Natriummethanolat in Diglykol bei 60 - 80° zu den α -Diazocarbonsäureestern 59 a - d gespalten werden können. Lediglich beim Mesoxalsäure-diäthylester-tosylhydrazon (58 d) waren die Ausbeuten an Diazomalonsäure-diäthylester (59 d) nicht befriedigend, da die Spaltung vermutlich unter gleichzeitiger Verseifung einer Estergruppe vor sich geht. Außerdem tritt bereits beim Versuch, das Tosylhydrazon 58 d

umzukristallisieren, Selbstzersetzung unter Bildung von Diazomalonsäure-diäthylester ein⁶⁰⁾. Ein ähnliches Verhalten fanden Bartlett und Stevens⁶¹⁾ beim Formaldehyd-tosylhydrazon.

Die Spaltung von 58 d gelingt auch in einem Pyridin/Piperidin-Gemisch, wobei aber die Ausbeute an Diazomalonsäure-diäthylester nicht wesentlich verbessert werden konnte.



59



3. syn/anti-Isomerie der Tosylhydrazone

Wie aus den NMR-Spektren zu entnehmen ist, liegen die Tosylhydrazone 58 a - c als Gemische von syn- (58) und anti-Form (58') vor und fallen daher nicht immer kristallin an.

In unpolaren Lösungsmitteln überwiegt dabei 58, während in polaren Lösungsmitteln, z. B. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser, das anti-Isomere 58' in größerer Menge vorliegt.

Dies möge am Brenztraubensäure-äthylester-tosylhydrazon (58'a) veranschaulicht werden.

Das in methanolischer Lösung dargestellte Tosylhydrazon besteht ausschließlich aus dem anti-Isomeren 58'a. Das NMR-Spektrum (Abb. 5) zeigt bei 1.08 τ das breite Signal des Protons der NH-Gruppe, das symmetrisch um 2.50 τ liegende A,A',B,B'-System der Phenylprotonen und bei 5.80 τ das Quartett der Ester-Methylenprotonen. Bei 7.60 τ erkennt man das bei allen Tosylhydrazonen in diesem Bereich liegende Singulett der Tosyl-CH₃-Protonen, bei 8.02 τ das Singulett der α -CH₃-Gruppe und bei 8.70 τ das Triplett der Ester-Methylprotonen.

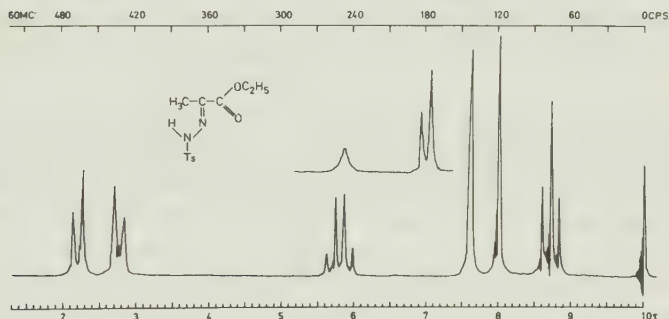


Abb. 5. NMR-Spektrum von anti-Brenztraubensäure-äthylester-tosylhydrazon (58'a) bei 60 MHz (CDCl₃, TMS).

Im oberen Teil der Abb. 6 sind NMR-Spektren des Tosylhydrazons 58'a mit zunehmender Verdünnung für den Bereich zwischen 3 τ und -2 τ abgebildet, wobei zwischen zwei Messungen jeweils eine Zeitspanne von ca. 10 Minuten liegt.

Bei Messung 1 liegt im wesentlichen noch anti-Tosylhydrazon 58'a vor, wie man an dem starken Signal des NH-Protons bei 1.00 τ erkennt. Bei -1.92 τ zeichnet sich aber bereits ein sehr kleines Absorptionssignal des in geringer Konzentration vorliegenden chelatisierten NH-Protons von 58 a ab.

Messung 2 erfolgte, nachdem die Lösung auf das Doppelte ver-

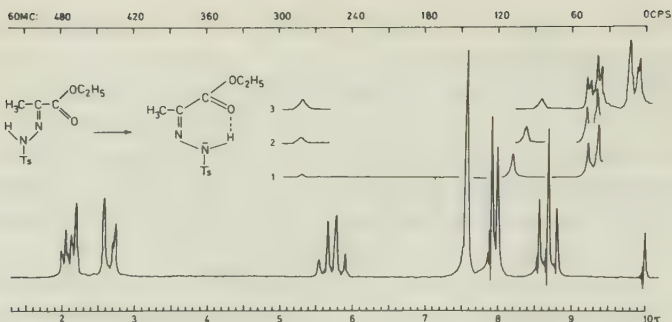


Abb. 6. NMR-Spektrum von syn- (58 a) und anti-Brenztraubensäure-äthylester-tosylhydrazon (58'a) bei 60 MHz (CDCl_3 , TMS).

dünnt wurde. Die Signalintensität des chelatisierten NH-Protons von 58 a (-1.92τ) hat zugenommen, während die des anti-Isomeren 58'a abgenommen hat. Die Verdünnung bewirkte eine Verschiebung des anti-NH-Signals um 0.02 ppm . Gleichzeitig tritt mit geringer Intensität ein zusätzliches Signal bei 7.92τ auf, das von den Protonen der $\alpha\text{-CH}_3$ -Gruppe des syn-Isomeren herrührt.

Nach nochmaligem Verdünnen der Lösung auf das doppelte Volumen (Messung 3) verschiebt sich das NH-Signal des anti-Isomeren um weitere 0.2 ppm nach höherem Feld unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme. Daß die Konzentration des syn-Isomeren zugenommen hat, erkennt man am Anwachsen der Intensität des lagekonstanten NH-Signals bei -1.92τ . Die Phenylprotonen zeigen nun auch ein zweites A,A',B,B'-System, das dem ursprünglich vorhandenen überlagert ist. Ebenso wächst das Signal der $\alpha\text{-CH}_3$ -Protonen der syn-Form bei 7.92τ weiter an und übertrifft letztlich das der anti-Form bei 8.02τ .

Nach einiger Zeit fällt aus der Lösung ein Teil des syn-Isomeren 58 a in kristalliner Form aus, das in Deuteriochloroform offenbar weniger löslich ist als 58'a. Ähnliche Löslichkeitsunterschiede bei Hydrazonen hatte schon Staudinger⁶²⁾ beobachtet.

Zugabe von d_6 -Dimethylsulfoxid, das wesentlich stärker polar als Deuteriochloroform ist, verschiebt das Gleichgewicht in der oben beschriebenen Lösung (Messung 3) wieder zugunsten des anti-Isomeren 58'a.

Das NH-Proton der in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugten Chelatstruktur der Tosylhydrazone 58 a - c besitzt wegen der -I - Effekte des Stickstoffs und Sauerstoffs eine geringe Elektronendichte und erscheint daher bei relativ tiefem Feld. Lösungsmittel, die nicht in der Lage sind den Chelatrings aufzubrechen, werden daher auch keine wesentliche Verschiebung des NH-Signals verursachen können.

Werden dagegen intermolekulare Wasserstoffbrücken gespalten, wie sie im Falle der anti-Tosylhydrazone 58' vorliegen, wird die Elektronendichte am Proton im Durchschnitt zunehmen und die NH-Absorption in Richtung des bei höherem Feld liegenden Signals für das anti-Monomere verschoben.

Über ähnliche Befunde bei Benzoylphosphorsäure-diäthylester-tosylhydrazon⁶³⁾, 2.4-Dinitrophenylhydrazonen und Semicarbazonen von Aldehyden und Ketonen berichteten Regitz⁶³⁾, Karabatsos⁶⁴⁻⁶⁷⁾ und Martin⁶⁸⁾.

4. endo-2-Norbornen-(5)-yl-diazoessigsäure-methylester

Nachdem die Reaktionsbedingungen für die Spaltung der Tosylhydrazone von α -Ketosäureestern bekannt waren, konnte nun versucht werden, den in schlechten Ausbeuten zugänglichen Ketoester 56 in den Diazoester 5 überzuführen.

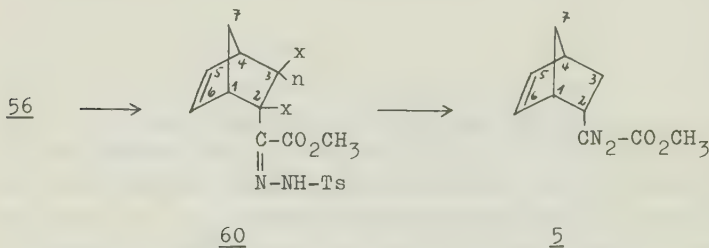
Um sicher zu sein, daß bei allen Reaktionsstufen die endo-Konfiguration vorliegt, wurden alle Umsetzungsprodukte NMR-spektroskopisch anhand des Aufspaltungsmusters der Vinylprotonen des Norbornensystems geprüft (vgl. S.11).

Reiner endo-5-Norbornen-(2)-carbonsäure-methylester wurde nach Sauer⁶⁹⁾ in einer mit Aluminiumchlorid-ätherat katalysierten Diensynthese von Cyclopentadien und Acrylsäure-methylester in Methylenchlorid bei tiefer Temperatur dargestellt

und diente als Ausgangsverbindung zur Gewinnung des Säurechlorids 54.

Im NMR-Spektrum des Ketoesters 56 erscheinen die Vinylprotonen in Form eines 8 Linien aufweisenden Multipletts vom ABX-Typ bei 4.11 τ . Diese Werte weichen von den von Zbiral und Werner⁵⁸⁾ gemachten Angaben ab und lassen vermuten, daß es sich bei dem von ihnen erhaltenen Produkt um ein Gemisch von endo- und exo-Ketoester handelt.

Die Umsetzung von 56 mit Tosylhydrazin in methanolischer Lösung lieferte in über 90-proz. Ausbeute das Tosylhydrazon 60, das sich in der oben angegebenen Weise zum α -Diazocarbonsäureester 5 spalten ließ. Das als grünlich gefärbtes Öl anfallende Produkt erstarrt nach einigen Tagen zu einem Glas, dessen IR-Spektrum dem von 5 sehr ähnlich ist und noch die Bande der Diazogruppe bei 2070 cm^{-1} enthält. Wie aus dem Massenspektrum hervorgeht handelt es sich dabei um eine höhermolekulare Verbindung ($m > 700$), die nach thermischem Stickstoffverlust unter Eliminierung von $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ -Bruchstücken mit $m = 164$ ($590 \rightarrow 426 \rightarrow 262$) fragmentiert und durch Polymerisation an der Norbornen-Doppelbindung entstanden sein muß.



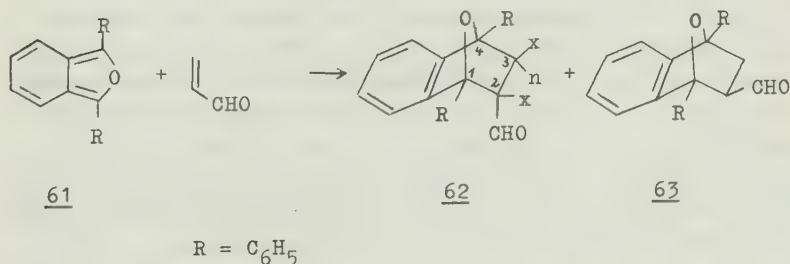
Die durch die alkalisch-thermische Spaltung des Tosylhydrazons 60 ermöglichte Darstellung von 5 läßt hoffen, daß auch der Diazoester 6 zugänglich gemacht werden kann. Ob die aus 5 und 6 erhältlichen Carbenoide die erwartete intramolekulare Addition an die Doppelbindung eingehen, muß späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

IV. Sauerstoffüberbrückte Verbindungen

1. Alkalisch-thermische und photolytische Spaltung des endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl- naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazons

Die Carbene 7a und 7b (siehe S. 7) sollten nach den bei den Norbornenyl- und Norbornylcarbenen gemachten Erfahrungen über das Tosylhydrazon des Aldehydgemisches von 62 und 63 zugänglich sein und es war zu erwarten, daß sie ähnliche Folgeprodukte bilden würden.

Der nach Etienne⁷⁰⁾ aus 1.3-Diphenyl-isobenzofuran^{71,72)} (61) und Acrolein in einer Dien-Synthese dargestellte endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd (62) wird dabei in kristalliner Form erhalten, während der exo-Aldehyd 63 in der Mutterlauge gelöst bleibt.



Im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung finden sich zwei Dubletts für die beiden Protonen der verschiedenen Aldehydgruppen bei 0.85 τ und 1.15 τ . Das NMR-Spektrum des kristallisierenden Aldehyds (Abb. 7) enthält nur noch das bei höherem Feld liegende Dublett bei 1.15 τ ($J=4.5$ Hz), das dem endo-Aldehyd 62 zugeordnet werden muß (siehe auch S. 11-13).

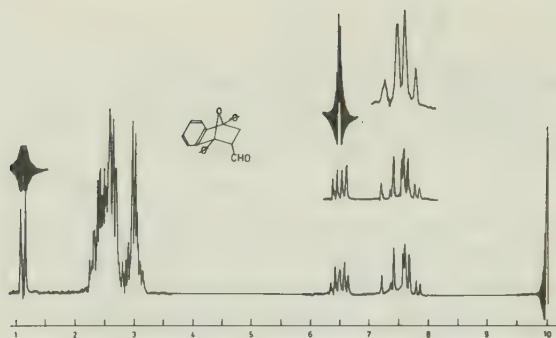


Abb. 7. NMR-Spektrum von endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd (62) bei 60 MHz (CCl_4 , TMS).

Die Phenylprotonen absorbieren in Form zweier Multiplikts zwischen 2.25 und 3.15 τ . Im Bereich der aliphatischen Protonen befinden sich zwei Multiplikts bei 6.5 τ (1H) und 7.53 τ (2H). Spinentkopplungsversuche zeigen, daß sich bei Einstrahlung am Ort des Aldehydsignals das bei 6.5 τ liegende Multiplikts zu einem 4-Liniensystem vereinfacht und demnach dem 2x-Proton zugeordnet werden muß, das dem Aldehydproton benachbart ist. Die Protonen 3n, 3x und 2x bilden unter diesen Bedingungen ein ABX-System, für das ein aus 8 Linien bestehender AB-Teil und ein aus 4 Linien sich zusammensetzender X-Teil charakteristisch ist (mittleres Spektrum).

Durch Einstrahlung bei 6.5 τ (2x-Proton) wird das Multiplikts bei 7.53 τ zu einem aus 4 Linien bestehenden AB-System mit $J_{3n,3x} = 12 \text{ Hz}$ (oberes Spektrum).

Das durch Umsetzung von 62 mit Tosylhydrazin gewonnene Tosylhydrazon 64 wurde mit Natriummethanolat in Diglyme gespalten und ergab hauptsächlich 1.4-Epoxy-2-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin (8), dessen Struktur aus dem IR- und NMR-Spektrum (Abb. 8) hervorgeht.

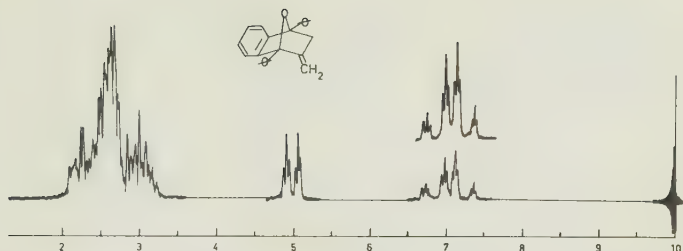


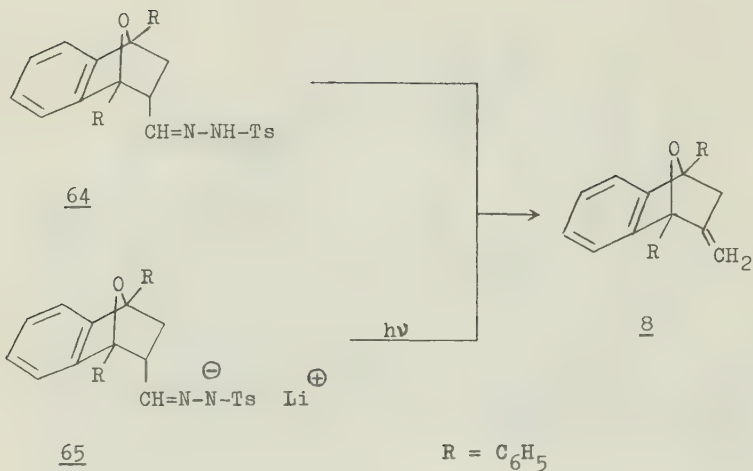
Abb. 8. NMR-Spektrum von 1.4-Epoxy-2-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin (8) bei 60 MHz (CDCl_3 , TMS).

Die Verbindung 9 läßt sich im Rückstand der Mutterlauge von 8 nicht mit Sicherheit nachweisen und dürfte, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Konzentration vorliegen.

Das im Vergleich zum Carben 1a auffallend unterschiedliche Reaktionsverhalten von 7a könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Spaltungsreaktion infolge einer für einen Carbenmechanismus nicht ausreichenden Basenkonzentration über kationische Zwischenstufen verlief (vgl. S. 4 u. 5).

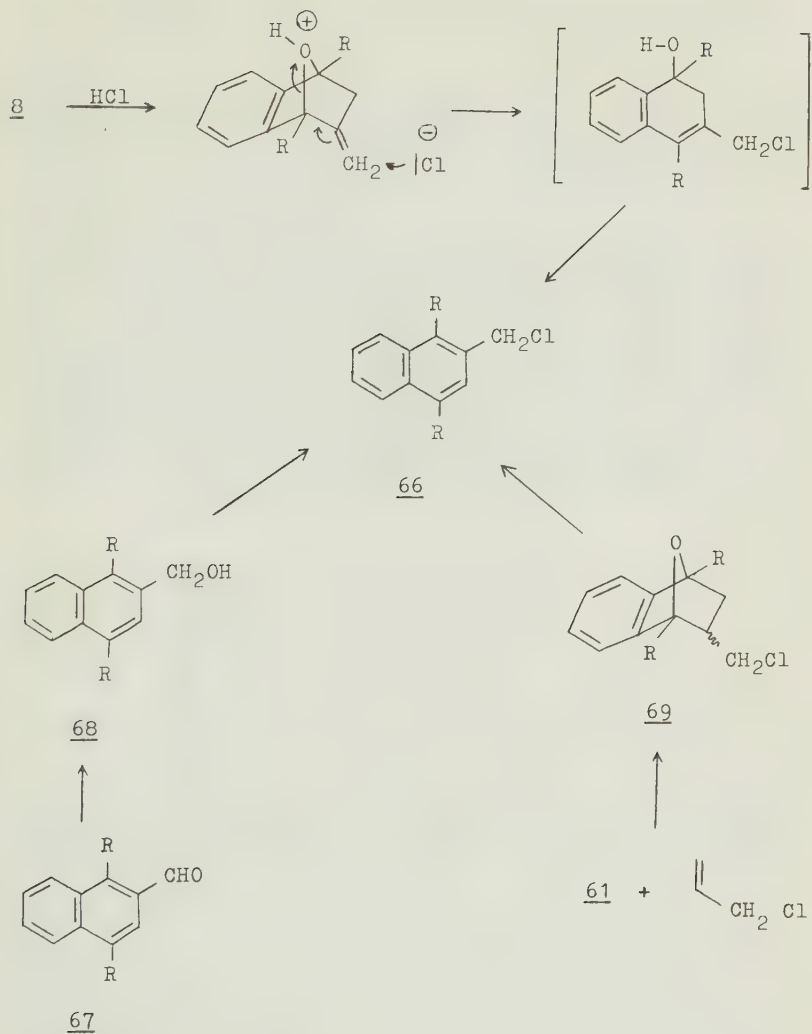
Tosylhydrazon-Lithiumsalze, die sich durch Umsetzung der Tosylhydrazone mit äquivalenten Mengen Butyllithium in Tetrahydrofuran herstellen lassen⁷³⁾, können mit UV-Licht zu Diazoalkanen gespalten werden, die dann rasch photolytisch zerfallen^{74,75)}.

Das nach dem oben genannten Verfahren aus 64 gewonnene Lithiumsalz 65 wurde bei 30 - 40° mit Hilfe eines wassergekühlten Hg-Hochdruckbrenners (Tauchlampe) photolysiert und ergab neben unzersetztem 65 ein Gemisch, das 8, ein Photodimeres von 61⁷⁶⁾ und eine unbekannte Substanz der Summenformel $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (Mol.-Gew. 378) enthielt.



Nachdem beide Spaltungsreaktionen das gleiche Produkt lieferten muß angenommen werden, daß durch den Einfluß der Phenylsubstituenten die Einschleibsreaktion des Carbens 7a in die β -C-H-Bindung stark erleichtert wird.

Die protonenkatalysierte Öffnung der Ätherbrücke von 8 in Eisessig/konz. Salzsäure verläuft vermutlich in einer "concerted reaction"⁷⁷⁾, bei der ein Angriff eines Chlorions an der Methylengruppe stattfindet. Nach weiterer Protonierung und Wasserabspaltung unter Ausbildung eines aromatischen Systems erhält man schließlich 2-Chlormethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (66), das sowohl aus 67⁷⁸⁾ durch LiAlH_4 -Reduktion und nachfolgender Umsetzung des erhaltenen Alkohols 68 mit Thionylchlorid, als auch aus 61 mit Allylchlorid über 2-Chlormethyl-1.4-epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin (69) hergestellt werden konnte. Im Gegensatz zu anderen Angaben^{79,80)} besaß das über die verschiedenen Methoden erhaltene 66 einen Schmelzpunkt von 113° .

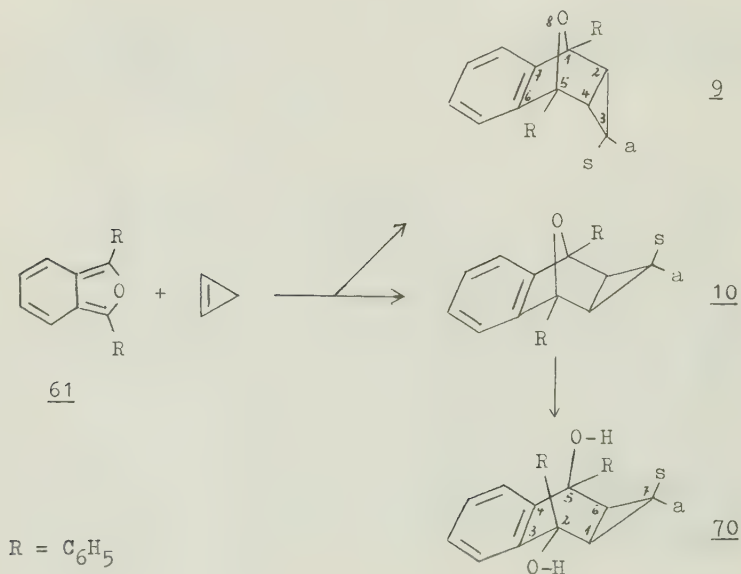


$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

2. endo- und exo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo-
[3.2.1.0^{2.4}]octen

Um die bei der Spaltung von 64 und 65 erwarteten tricyclischen Verbindungen 9 und 10 sicher nachweisen zu können war es erforderlich, sie zunächst auf einem anderen Weg darzustellen.

Wird Cyclopropen, das nach Closs und Krantz⁸¹⁾ hergestellt, zur Reinigung durch 2n-H₂SO₄ geleitet und in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäß kondensiert wurde, in eine Lösung von 61 in Chloroform eingeleitet, erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Das Reaktionsprodukt besteht, wie spätere NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, aus etwa 75% endo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen (9), 13% exo-Isomerem 10 und 12% trans-Diol 70.



Das trans-Diol 70 kann nur dadurch entstanden sein, daß beim Einleiten von Cyclopropan Säurespuren in die Reaktionsmischung gelangten und zu einer Spaltung der Ätherbrücke der Primäraddukte unter Wasseraddition führten. Ein zur protonierten Ätherbrücke rückseitiger nucleophiler Angriff eines Wassermoleküls dürfte bei 9 sterisch stark gehindert sein und ist daher nur bei der exo-Verbindung 10 zu erwarten.

3.4-Benzo-2.5-trans-dihydroxy-2.5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten (70) läßt sich durch Zugabe von Äther, in dem es nur mäßig löslich ist, von 9 und 10 abtrennen. Sein NMR-Spektrum (Abb. 11) weist neben den Multipletts für die Cyclopropan- und Phenylprotonen zwei Singulets für die magnetisch nicht äquivalenten, nur einem langsamen Protonenaustausch unterliegenden OH-Protonen auf (3.75 und 6.60 τ).

Bei raschem Abkühlen der Äther. Lösung von 9 und 10 in flüsigem Stickstoff fällt ein Kristallgemisch aus 86% 10 und 14% 9 an, während die Mutterlauge reine endo-Verbindung 9 enthält.

Die NMR-Spektren von 9 und 10 unterscheiden sich in auffallender Weise im Bereich der Cyclopropanprotonen. Während bei 9 nur das 3s-Proton (8.8 - 9.25 τ ; 1H) gegenüber den übrigen Cyclopropanprotonen (8.17 - 8.46 τ ; 3H) bei höherem Feld absorbiert erkennt man bei der exo-Verbindung 10 drei deutlich voneinander abgesetzte Signalgruppierungen. Das 3s-Proton bildet bei 9.96 τ ein 5-Liniensystem (zwei überlagerte Triplets), das 3a-Proton bei 8.96 τ ein 4-Liniensystem (zwei überlagerte Triplets) und die Protonen an C-2 und C-4 erscheinen bei 7.68 τ als Gruppe von 4 Linien, die dem X-Teil eines ABX-Systems ähneln (Abb. 9 und 10).

Über magnetische Anisotropieeffekte der Ätherbindung bzw. des Äthersauerstoffs liegen noch keine sichere Angaben vor³¹⁾ und ihr Einfluß auf das 3s-Proton der exo-Verbindung läßt sich daher schwer abschätzen und vergleichen mit dem des ankondensierten Benzolrings auf das 3s-Proton der endo-Verbindung 9. Obgleich aus den NMR-Spektren nicht entnommen werden kann welches Produkt die endo- und die exo-Verbindung ist, läßt sich aufgrund der bei der Diensynthese gebildeten Mengen der

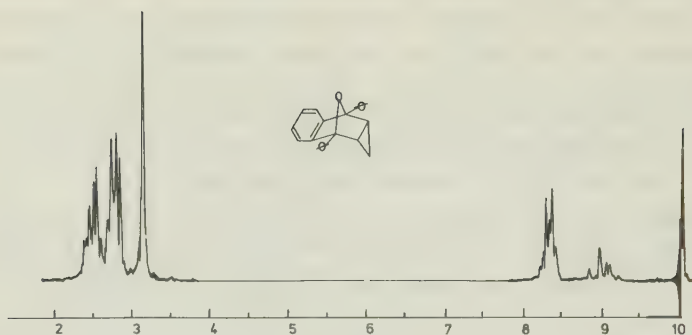


Abb. 9. NMR-Spektrum von endo-6,7-Benzo-8-oxa-1,5-diphenyltricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen (9) bei 60 MHz (CCl₄, TMS).

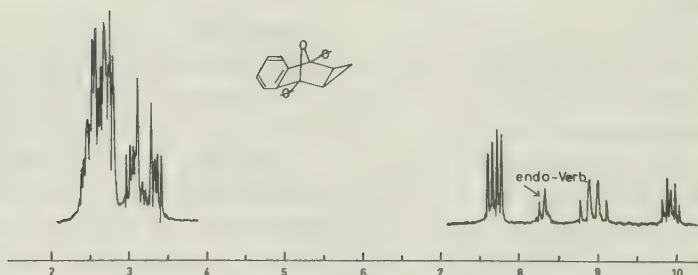


Abb.10. NMR-Spektrum von exo-6,7-Benzo-8-oxa-1,5-diphenyltricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen (10) bei 60 MHz (CCl₄, TMS).

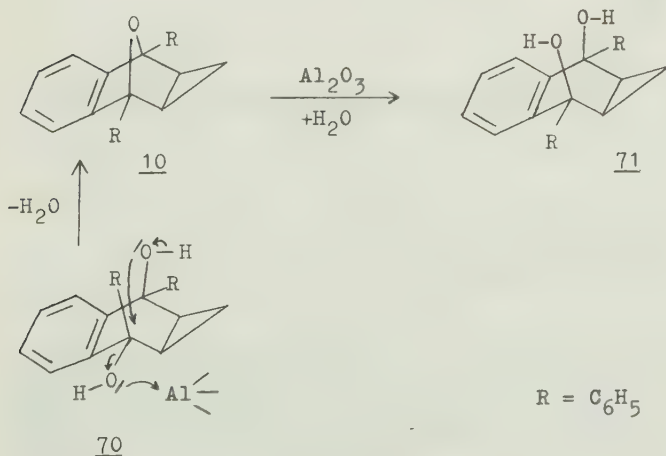
beiden Addukte und ihres chemischen Verhaltens die getroffene Zuordnung ableiten.

Wird 1 g des bei der Diensynthese erhaltenen Reaktionsgemisches aus 9, 10 und 70 an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) chromatographiert, erhält man 680 mg reines 9,

50 mg o-Dibenzoylbenzol (gesichert durch IR-, NMR- und Massenspektrum, Schmp. 145° ; Lit.: 146° ⁸²⁾), das sich aus 1.3-Diphenyl-isobenzofuran (61) beim Arbeiten in Gegenwart von Luft-sauerstoff immer bildet ^{76, 83)}, und 150 mg der cis-Dihydroxy-Verbindung 71. Ein Kontrollversuch zeigte, daß reines 9 bei Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) keine Veränderung erleidet. Die exo-Verbindung 10 und die trans-Dihydroxy-Verbindung 70 hatten sich also während des Chromatographievorgangs an der Säule zu 71 umgewandelt.

Die adsorptive cisoide Ätherspaltung von 10 war weniger überraschend als die Isomerisierung von 70 zu 71.

Aluminiumoxid kann, wie anhand von Molekülmodellen zu erkennen ist, wegen der sterischen Hinderung durch die Phenylgruppen nur schwer an der axialen Hydroxylgruppe in 70 angreifen, wogegen dem an der äquatorial-ständigen OH-Gruppe angreifenden Reaktionspartner kein Hindernis im Wege steht. Über den unten skizzierten Mechanismus könnte zunächst ein Ringschluß, wie er bei der Chromatographie von Cyclohexandiol-(1.4) beobachtet worden ist ⁸⁴⁾, zu 10 eintreten, das dann Ringöffnung zu 71 erleidet und dessen NMR-Spektrum (Abb. 12) nur ein Signal für beide Hydroxylprotonen aufweist.



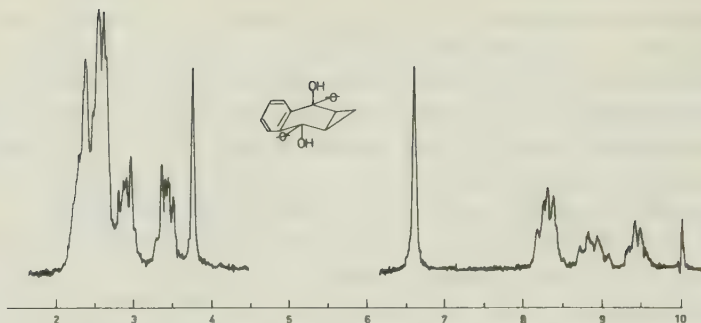


Abb. 11. NMR-Spektrum von 3,4-Benzo-2,5-trans-dihydroxy-2,5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten (70) bei 60 MHz (d_6 -DMSO, TMS).

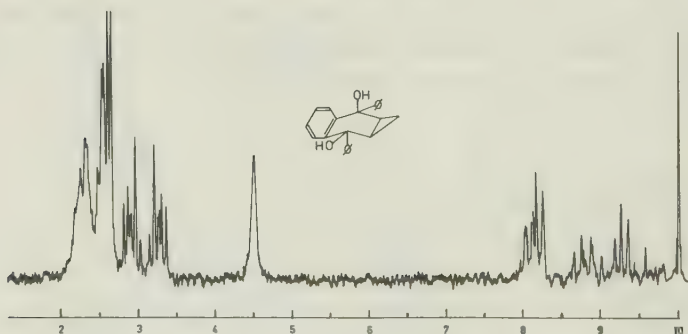


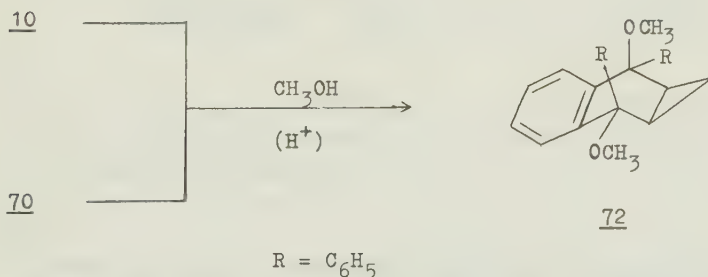
Abb. 12. NMR-Spektrum von 3,4-Benzo-2,5-cis-dihydroxy-2,5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten (71) bei 60 MHz (d_6 -DMSO/ $CDCl_3$, TMS).

Leitet man bei der auf Seite 38 beschriebenen Diensynthese Cyclopropan ohne vorherige Kondensation direkt in die Lösung von 61 in Chloroform ein, gelangt in verstärktem Maße zusammen mit dem Cyclopropan verd. Schwefelsäure in die Reaktions-

mischung. Die Folge davon ist, daß wesentlich mehr 70 neben wenig 10 bei gleichbleibender Menge von 9 gefunden wird.

Nach Chromatographie eines Teils des Reaktionsgemisches erhält man auch hier wieder nur 9 und 71.

Wird ein anderer Teil in Methanol kurze Zeit erwärmt, fällt die Dimethoxy-Verbindung 72 aus, die sich aus 10 und 70 gebildet haben muß, da der nach dem Entfernen des Methanols verbleibende Rückstand ausschließlich aus 9 besteht. Aus dem NMR-Spektrum ergibt sich die trans-Anordnung in 72 aus dem Auftreten zweier Singulets bei 6.62 τ und 7.33 τ , wobei dasjenige bei 7.33 τ von den durch die axiale Phenylgruppe stark abgeschirmten Protonen der gleichfalls axialen Methoxylgruppe hervorgerufen wird.



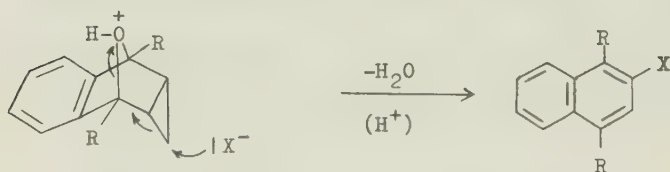
3. Einwirkung von Säuren auf endo- bzw. exo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]-octen und cis- bzw. trans-3.4-Benzo-2.5-dihydroxy-2.5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]-hepten

Wird 9 in Eisessig/konz. Salzsäure erhitzt, isoliert man als einziges Reaktionsprodukt 66, das bereits bei der Säurebehandlung von 8 auftrat. Da keine anderen Umlagerungsprodukte entstehen, ist das Auftreten eines zur Homoallyl-Umlagerung befähigten Carboniumions⁸⁵⁾ an C-1 oder C-5 sehr unwahrscheinlich und es liegt die Vermutung nahe, daß ein ähnlicher, bei

der Bildung von 66 aus 8 bereits beschriebener Mechanismus auch hier zum Endprodukt führt.

Die gleichzeitige Öffnung des Cyclopropanrings und der Ätherbrücke wird durch die parallele trans-diaxiale Anordnung der C-3/C-2(4)- und C-1(5)-Sauerstoffbindungen ermöglicht.

Eine reduzierende Ätherspaltung von 9 nach Wittig^{86,87)} mit Zink und Eisessig gelang nicht und lieferte, ebenso wie Eisessig allein, 2-Acetoxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (73), dessen Verseifung 68 ergab.



9

66: X = Cl

73: X = OCOCH₃

Die Umsetzung der exo-Verbindung 10 (im Gemisch mit 14% 9) mit Eisessig/konz. Salzsäure nahm einen völlig anderen Verlauf. Es wurde ein Produkt isoliert, dessen IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1672 cm⁻¹ und dessen NMR-Spektrum (Abb. 13) verschiedene Signale im Bereich aliphatischer Protonen aufweist. Zwischen 6.88 τ und 7.79 τ erscheint ein von zwei Protonen verursachtes Multiplett von 16 Linien, bei 6.08 τ und 3.71 τ erkennt man jeweils ein 4-Liniensystem (je 1H) und zwischen 2.4 und 3.35 τ liegt das Multiplett der Phenylprotonen (14H). Die Art der Aufspaltung der drei aliphatischen Protonen zusammen mit derjenigen des olefinischen Protons läßt erkennen, daß es sich dabei um ein 4-Spinsystem handelt, in dem die Anordnung >C=CX-CAB-CY< vorliegen muß.

Diese Ergebnisse lassen nur den Schluß zu, daß unter Öffnung der Ätherbrücke und der C-2/C-4-Cyclopropanbindung das Keton

74 entstand.

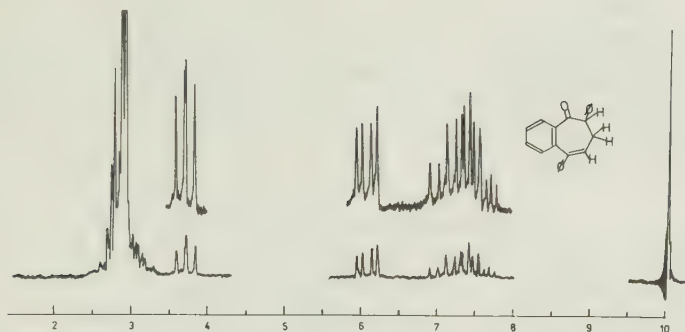
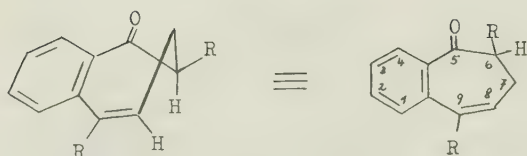
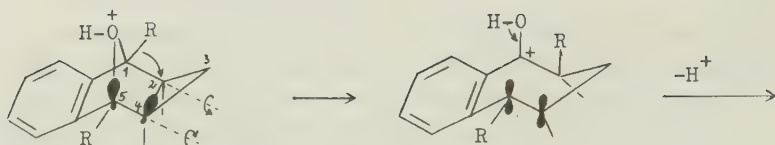


Abb. 13. NMR-Spektrum von 6.7-Dihydro-6.9-diphenyl-5H-benzocycloheptenon-(5) (74) bei 60 MHz (CS_2 , TMS).

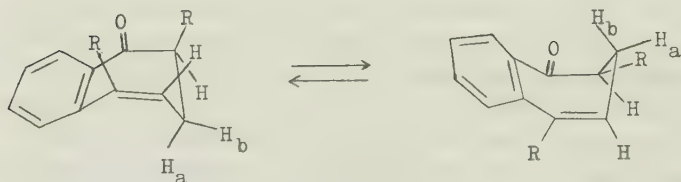
Das bei der Protonierung von 10 primär entstehende Oxoniumion besitzt durch die exo-Anordnung des Cyclopropanrings keine zur Äther-Kohlenstoff-Bindung trans-ständige Cyclopropan-C-C-Bindung mehr. Die Ebenen der Äther- und C-2(4)/C-3-Bindungen bilden nun einen Winkel von etwa 45° und können in einer "concerted reaction" nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Nun kann die in einer zu den Ätherbindungen parallelen Ebene liegende C-2/C-4-Bindung zum Zuge kommen. Die Phenylgruppe an C-1 oder C-5 kann durch einen rückseitigen Angriff die disrotatorische Öffnung der C-2/C-4-Cyclopropanbindung unterstützen, wobei sich unter gleichzeitiger Lösung der Ätherbindung die Doppelbindung ausbilden kann.

Mit der Wanderung des Phenylrestes nach C-2(4) des Ausgangsprodukts ist die Ausbildung eines Chiralitätszentrums an C-6 des gebildeten 6.7-Dihydro-6.9-diphenyl-5H-benzocycloheptenon-(5) (74) verbunden.

Bei symmetrisch substituierten Cycloheptadienen und Cycloheptatrienen sind bei nicht zu tiefen Temperaturen die Methylenprotonen wegen der raschen Ringinversion magnetisch äquivalent und würden im NMR-Spektrum bei fehlender Kopplung mit anderen Kernen ein Singulett erzeugen. Bei niedrigeren Temperaturen



74

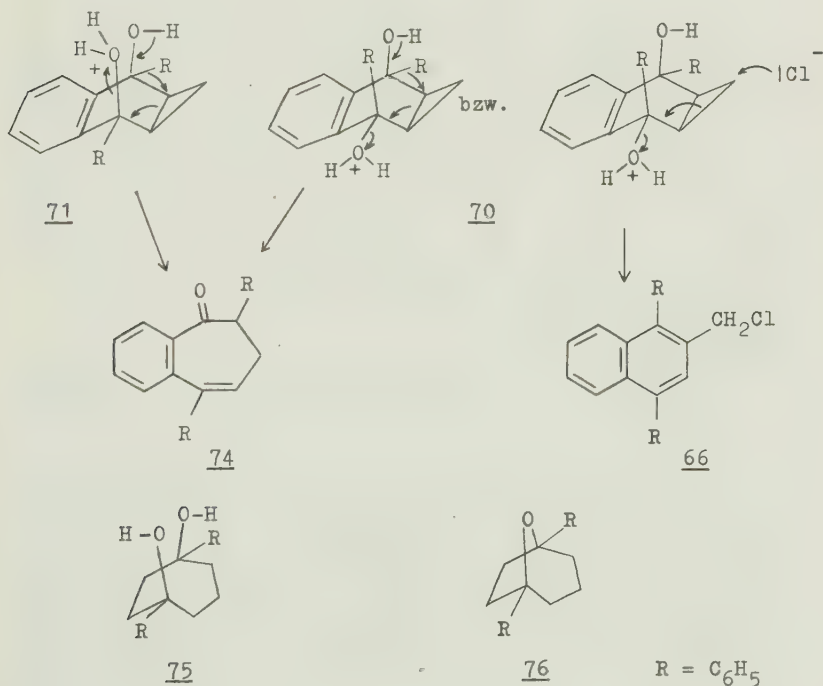


wird die Lebensdauer der einzelnen Konformeren immer größer und das Singulett verbreitert sich bis schließlich bei langsamer Ringinversion ein aus vier Linien bestehendes AB-System auftritt⁸⁸⁻⁹⁰⁾.

NMR-Messungen von 74 bei höheren Temperaturen lassen aber keine wesentlichen Veränderungen der Multipllettstrukturen erkennen. Die Protonen H_a und H_b der Methylengruppe an C-7 müssen sich daher trotz rascher Ringinversion in verschiedener magnetischer Umgebung befinden und den AB-Teil eines YABX-Systems bilden. Die Ursache dieser bleibenden magnetischen Inäquivalenz der H_a - und H_b -Protonen bei rascher Ringinversion sind die verschiedenen Substituenten des benachbarten Chiralitätszentrums (C-6).

Da nun die säurekatalysierte Öffnung der Ätherbrücke bei anti-ständigem Cyclopropanring (Verbindung 9) unter Mitwirkung eines Chlorions zum Naphthalinderivat 66, bei syn-ständigem Cyclopropanring (Verbindung 10) zum Keton 74 führt, war zu erwarten, daß die cis-Dihydroxy-Verbindung 71 mit zu den Hydroxylgruppen syn-ständigem Cyclopropanring das Keton 74, die trans-Dihydroxy-Verbindung 70 mit zum Cyclopropanring gleichzeitig syn- und anti-ständigen Hydroxylgruppen sowohl 66 als auch 74 liefern würden.

Wird 71 mit wasserfreier Ameisensäure behandelt, mit der z. B. aus 75 die sauerstoffüberbrückte Verbindung 76 erhalten werden konnte⁹¹⁾, entsteht ausschließlich 74. Bei der Umsetzung von 70 mit Eisessig/konz. Salzsäure wurden, wie erwartet, 66 und 74 gefunden, wobei aber vorzüglich das Naphthalinderivat gebildet wurde.



Um die Struktur von 74, die sich aus den IR- und NMR-Spektren ableiten ließ, zusätzlich zu untermauern, sollte das Keton durch LiAlH_4 -Reduktion zum Alkohol 77 und durch nachfolgende Wasserabspaltung zu 5.8-Diphenyl-7H-benzocyclohepten (78) umgewandelt werden, da dessen NMR-Spektrum ein isoliertes Olefinproton (C-9) und bei rascher Ringinversion ein AX_2 -System für die C-7-Methylengruppe und das benachbarte Olefinproton (C-6) aufweisen müsste.

Das NMR-Spektrum des erhaltenen Alkohols (Abb. 14) steht im Einklang mit der Struktur von 77. Das OH-Proton (8.40 τ) zeigt eine Kopplung mit dem C-5-Proton (4.98 τ) von etwa 7.5 Hz, die bei Zugabe von Spuren Säure verschwindet. Bei Zugabe von Schwefelsäure erhält man ein NMR-Spektrum, das nicht mit dem für 78 zu erwartenden übereinstimmt. Im Olefinbereich befindet sich ein AB-Spektrum, das von zwei benachbarten Protonen H_a und H_b hervorgerufen werden muß und im Aliphatenbereich erkennt man ein Singulett für zwei benzyllische Protonen. Es kann sich daher nur um die Kohlenwasserstoffe 79 oder 80 handeln. Das UV-Spektrum unterscheidet sich aber von 1.4-disubstituierten Naphthalinen und besitzt große Ähnlichkeit mit dem des 1.1.4-Triphenyl-butadiens⁹²⁾ weswegen Struktur 80 auszuschließen ist. NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen lassen erkennen, daß bei -8° eine starke Verbreiterung des Singuletts eintritt und sich bei -26° , deutlicher noch bei -46° , ein AB-System ausbildet. Dieses Verhalten ist für ein Cycloheptatrien bei langsamer werdender Ringinversion für die CH_2 -Gruppe zu erwarten (vgl. Seite 45).

Die Frage, warum gerade 79 entstand und nicht 78 oder 80 findet ihre Antwort in den sterischen Gegebenheiten des Alkohols 77.

Die LiAlH_4 -Reduktion des racemischen Ketons 74 sollte nach D. J. Cram⁹³⁾ so verlaufen, daß sich das Hydridion des komplexen Metallhydrids der Carbonylgruppe von der Seite des am wenigsten raumbeanspruchenden Substituenten nähert. Diese durch die sogen. "steric approach control"⁹⁴⁾ bewirkte Vorzugsrichtung des Angriffs auf die Carbonylgruppe läßt offenbar ausschließlich denjenigen Alkohol entstehen, dessen Hydroxylgruppe cis-ständig zum Phenylrest an C-6 und dessen OH-Proton des-

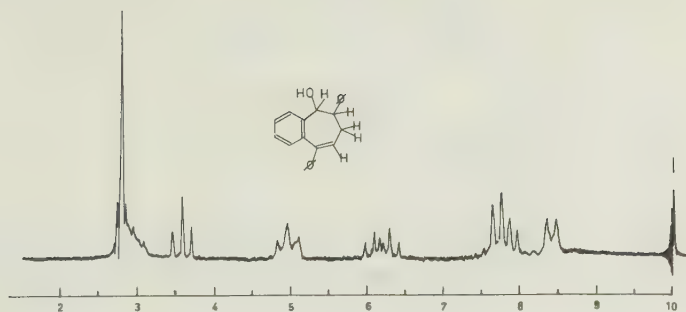
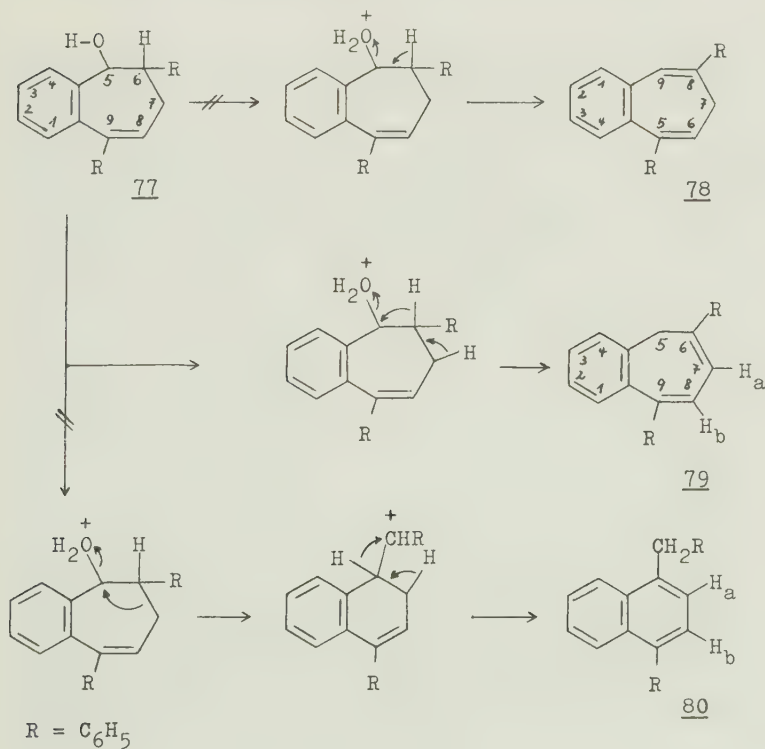


Abb. 14. NMR-Spektrum von 6.7-Dihydro-5-hydroxy-6.9-diphenyl-5H-benzocyclohepten (77) bei 60 MHz (CCl_4 , TMS).



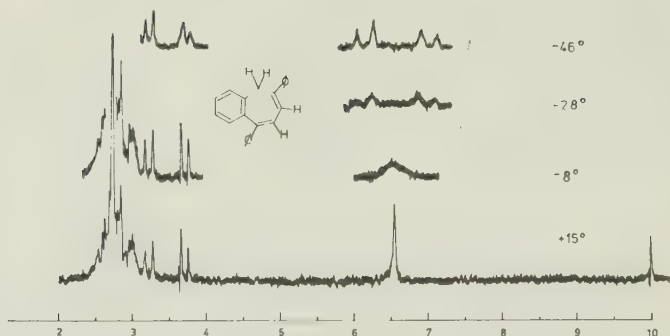
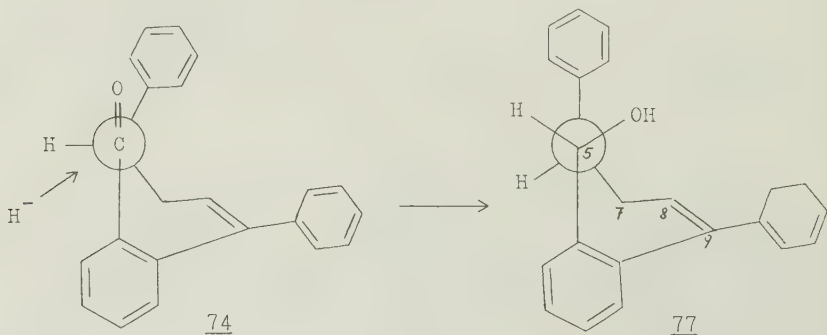


Abb. 15. NMR-Spektrum von 6,9-Diphenyl-5H-benzocyclohepten (79) bei verschiedenen Temperaturen; 60 MHz (CS_2 , T.S.).

wegen im NMR-Spektrum bei außergewöhnlich hohem Feld erscheint. Dies gilt für beide Konformeren der S- und R-Konfiguration. Nun wird ersichtlich, daß bei der Protonierung das zur OH-Gruppe trans-ständige Wasserstoffatom an C-6 bei der Eliminierung von Wasser leicht von der Rückseite her nach C-5 wandern kann. Durch Abspaltung eines Protons von C-7 bildet sich letztlich 6,9-Diphenyl-5H-benzocyclohepten (79), dessen NMR-Spektrum in Abb. 15 dargestellt ist.



V. Umsetzungen mit 1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo-
[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6) und endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-
tetraphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)

1. 1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6)

Reaktionen von Verbindungen, die an einer Methano-Brücke ein Carbenzentrum besitzen, waren bislang nicht bekannt. Da solche Carbene wegen der hier gültigen Bredt'schen Regel (wonach sich am Brückenkopf-C-Atom keine Doppelbindung ausbilden kann) keine Einschlebung in β -CH-Bindungen eingehen können besteht für sie nur die Möglichkeit, sich unter Alkylwanderung (Umlagerung) oder Einschlebung in γ -CH-Bindungen zu stark ringgespannten Verbindungen zu stabilisieren.

Die alkalisch-thermische oder lichtinduzierte Spaltung der Tosylhydrazone von eine Carbonyl-Brücke enthaltenden Verbindungen schien eine geeignete Möglichkeit zur Erzeugung solcher Carbene zu sein. In der Literatur sind nur wenige ungesättigte Brückenketone beschrieben worden, da sie sich meist bei den für die Diensynthese nötigen Reaktionstemperaturen unter Eliminierung von Kohlenmonoxid umlagern oder in isolierter Form nur kurze Zeit beständig sind ^{36,95}).

Das nach Battiste und Barton ¹³⁾ aus Tetracyclon (81) und Cyclopropen zugängliche endo-1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6) (82) widerstand allen Versuchen aus ihm das Tosylhydrazon zu erhalten. So findet man z. B. nach dreistündigem Erhitzen von 82 mit Tosylhydrazin und etwas Eisessig in Benzol nur noch 2.3.4.5-Tetraphenyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (84), obgleich die Autoren ¹³⁾ berichteten, daß die Decarbonylierung von 82 erst zwischen 135° und 140° i. Vak. einsetzt.

Selbst beim Stehenlassen einer in einem Quarzröhrchen befindlichen Lösung von 82 in Schwefelkohlenstoff erfolgt langsame Decarbonylierung zu 84, die anhand des NMR-Spektrums verfolgt werden kann (Abb. 16). Die Signale von 82 liegen bei 7.93 τ , 8.68 τ und 9.25 τ , diejenigen von 84 bei 4.17 τ und 7.35 τ .

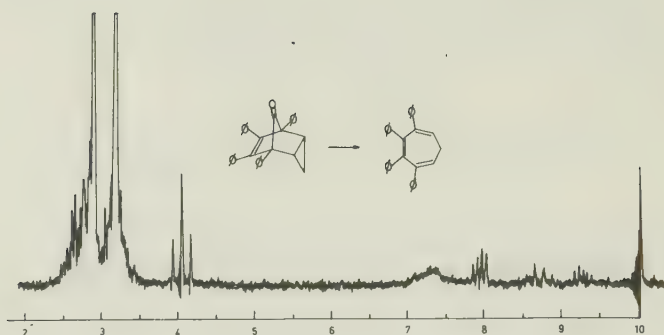
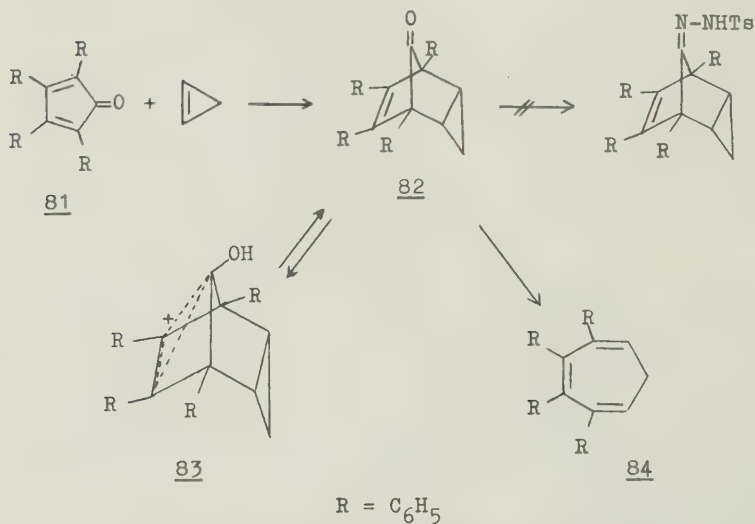
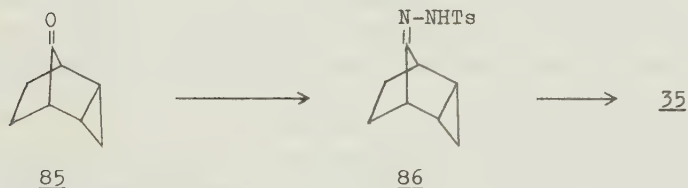


Abb. 16. NMR-Spektrum von 1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6) (82) nach achttäg. Stehenlassen einer CS₂-Lösung (60 MHz, CS₂, TMS).

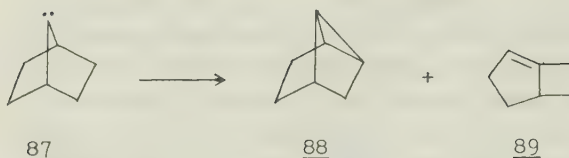


Bei Änderung des p_H-Wertes der Lösung von 82 und Tosylhydrazin beobachtet man eine zunehmende Rotfärbung mit steigender Säurekonzentration. Gibt man zu 82 konz. Schwefelsäure, ent-

entsteht eine blutrote Lösung, die das nichtklassische Carboniumion 83 enthalten dürfte⁹⁶⁾. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann 82 unverändert zurückgewonnen werden. Die Konzentration von 83 in Schwefelsäure ist für eine Aufnahme des NMR-Spektrums nicht ausreichend. Sie hätte Auskunft darüber geben können, ob die positive Ladung auch über den Cyclopropanring delokalisiert ist. Ein Fluorsulfonsäure/Antimonpentafluorid-Gemisch, das sich im allgemeinen für NMR-spektroskopische Untersuchungen von Carboniumionen eignet, wurde noch nicht auf sein Lösungsvermögen für 83 geprüft. Clark und Johnson³⁶⁾ konnten aus dem Keton 85 das Tosylhydrazon 86 erhalten, bei dessen Reduktion der Kohlenwasserstoff 35 entstand. Dies zeigt aber, daß im (gesättigten) Norbornansystem die Tosylhydrazonbildung möglich ist.



Die Doppelbindung des Ketons 82 ließ sich weder mit der fünffachen der theoretisch nötigen Menge Diimid⁴⁸⁾ noch mit Wasserstoff und Palladium/Kohle hydrieren. Offenbar verhindern einerseits die Phenylreste und die Carbonylbrücke einen Angriff aus der exo-Position während andererseits Cyclopropanring und Phenylgruppen die endo-Seite abschirmen. Vor kurzem berichteten zwar Moss und Whittle⁹⁷⁾ über die durch alkalisch-thermische Spaltung des entsprechenden p-Toluolsulfinhydrazons geglückte Darstellung des Norbornan-7-ylidens(87), dessen Folgeprodukte Tricyclo[3.2.0.0^{2.7}]heptan (88) und Bicyclo[3.2.0]hepten-(1) (89) sind, doch bleibt die Frage nach einem "Norbornen-7-yliden" vorerst noch unbeantwortet.

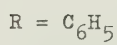
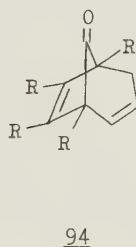
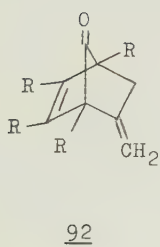
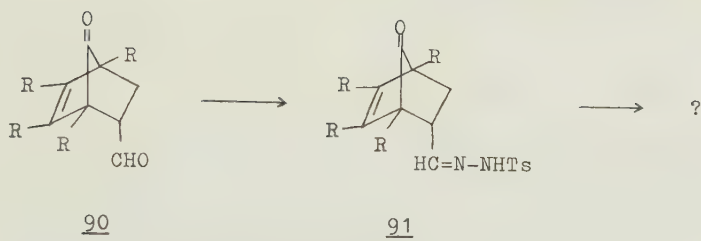


2. endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)

Überschüssiges Acrolein reagiert mit Tetracyclon (81) in Chloroform in 95-proz. Ausbeute zu 90, aus dessen NMR-Spektrum nicht eindeutig zu entnehmen ist, ob es sich um die endo- oder exo-Form handelt. Im Spektrum des Rohprodukts sind nämlich keine Aldehydprotonensignale aufzufinden, die der exo-Form mit Bestimmtheit zugeordnet werden könnten. Wegen der bei Diensynthesen dieser Art überwiegend auftretenden endo-Anordnung des Substituenten darf angenommen werden, daß auch hier der endo-Aldehyd entstanden ist.

Wie die im vorausgegangenen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse zeigten, war zu erwarten, daß 90 mit Tosylhydrazin nur an der Aldehydgruppe reagieren würde. Aus dem Reaktionsgemisch konnte tatsächlich auch nur das Monotosylhydrazon 91 erhalten werden, in dessen IR-Spektrum die Absorption der Brückencarbonylgruppe (1779 cm^{-1}) erhalten blieb.

Die alkalisch-thermische Spaltung von 91 in Diglyme ergab in guter Ausbeute ein Keton (IR: 1692 cm^{-1}) mit der Formelzusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$ (Mol.-Gew.: 424; massenspekt.). Die Carbonylbande liegt im Vergleich zu einem Brückenketon wesentlich langwelliger. Die Verbindung muß daher weniger Ringspannung besitzen oder die Carbonylgruppe in einer Seitenkette tragen. Das NMR-Spektrum zeigt außer einem Multiplet der Phenylprotonen nur noch zwei Singulets bei 3.9 und 6.8 τ für je 2 Protonen. Die möglichen Folgeprodukte 82, 92, 93 und 94 sind mit den gefundenen spektroskopischen Daten nicht in Übereinstimmung zu bringen.



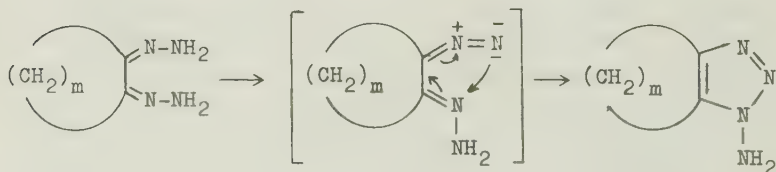
VI. Alkalisch-thermische Spaltung von Bis-tosylhydrazonen

1. Allgemeines

Die alkalisch-thermische Spaltung von Tosylhydrazonen (Bamford-Stevens-Reaktion³⁾) ist seit ihrer Entdeckung bei vielen Synthesen verwendet worden und es liegt umfangreiches Material darüber vor. Umso erstaunlicher ist es, daß kaum Versuche unternommen worden sind, Bis-tosylhydrazone dieser Spaltung zu unterwerfen um zu prüfen, ob Carbene bei geeigneter Stellung zueinander intramolekular dimerisieren können oder sich durch Ausweichreaktionen anderweitig zu stabilen Produkten umsetzen.

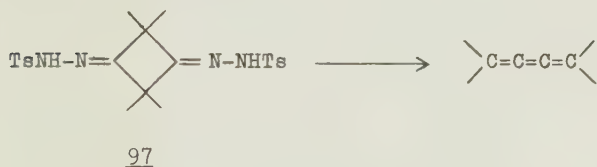
Da sich bei der Spaltung von Bis-tosylhydrazonen primär Diazoverbindungen bilden und außerdem ein gleichzeitiger Zerfall beider Tosylhydrazongruppen von vornherein nicht erwartet werden kann war damit zu rechnen, daß die Umsetzung auch teilweise oder überwiegend zu Produkten führt, die ihre Entstehung einer der Stickstoffabspaltung vorgelagerten Reaktion verdanken.

So fanden z. B. Wittig und Krebs⁹⁸⁾ bei der Dehydrierung von Hydrazonen cyclischer 1.2-Diketone neben wenig Cycloalkin hauptsächlich 1-Amino-1.2.3-triazole 95. Die Bildung von 1-p-Toluolsulfonamido-1.2.3-triazolen 96 beobachteten früher schon Bamford und Stevens³⁾ bei der alkalischen Zersetzung von Bis-tosylhydrazonen einiger 1.2-Diketone in Äthylenglykol.

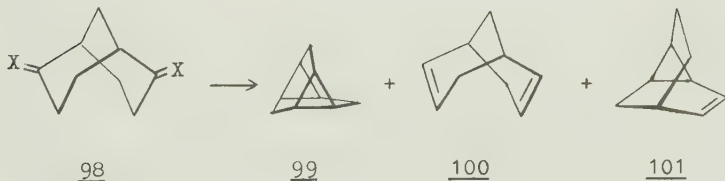




G. Maier⁹⁹⁾ wollte durch Zersetzung des 2.2.4.4-Tetramethylcyclobutandion-(1.3)-bis-tosylhydrazons (97) in Diglyme das entsprechende Dicarben darstellen, konnte aber keine definierten Produkte erhalten. Die trockene Zersetzung des Natriumsalzes von 97 im Gemisch mit Kupferpulver (i.Vak.) lieferte Tetramethyl-butatrien.



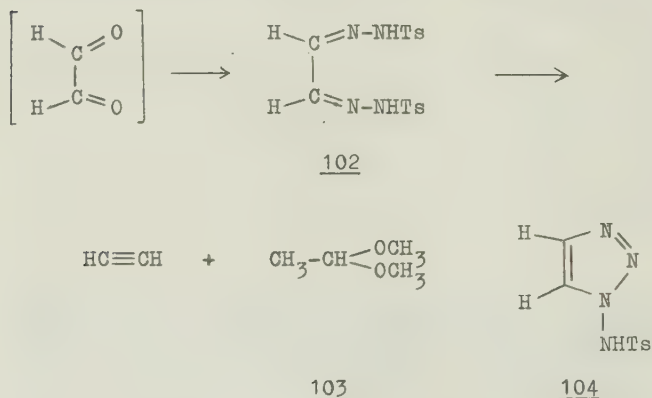
Einen interessanten Weg zum Triasteran (99) beschrieben Musso und Biethan¹⁰⁰⁾. Bei der Spaltung des Bis-tosylhydrazons 98 konnten sie 99 in 10-proz. Ausbeute neben 62% Dien 100 und 26% 101 erhalten.



X = N-NHTs

2. 1.2-Dicarbonyl-Verbindungen

Um eine rasche Stickstoffabspaltung der zu 96 führenden Diazoverbindung zu erreichen, wurde das aus Glyoxalhydrat und Tosylhydrazin erhaltene Bis-tosylhydrazon 102 in eine 160° heiße Lösung von Natriummethanolat in absol. Diglyme eingetragen. Als Reaktionsprodukte entstanden neben wenig Acetylen, das in Form von Kupfer(I)- und Silber(I)-acetylid nachgewiesen wurde, Acetaldehyd-dimethylacetal (103) und 1-p-Toluolsulfonamido-1.2.3-triazol (104) als Hauptprodukt. Bei Anwesenheit von α -Methylstyrol konnten dabei keine Cyclopropan-derivate gefunden werden.

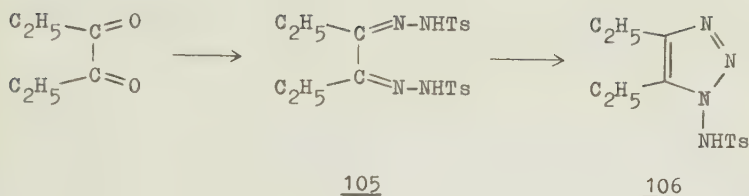


Die Bildung von 103 ist nicht geklärt. Es könnte jedoch über einen kationischen Mechanismus bei der Reaktion der aus 102 gebildeten Bis-diazoverbindung mit Methanol entstanden sein.

Auch bei der Spaltung des aus Hexandion-(3.4) erhaltenen Tosylhydrazons 105 in Anwesenheit von Kupferpulver, das die Stickstoffabspaltung aus Diazoverbindungen zu katalysieren vermag¹⁰¹⁾, entsteht nur das Triazol 106.

Es zeigt sich also, daß die Triazolbildung in allen Fällen schneller verläuft als die thermische oder katalysierte Stick-

stoffabspaltung.



3. 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen

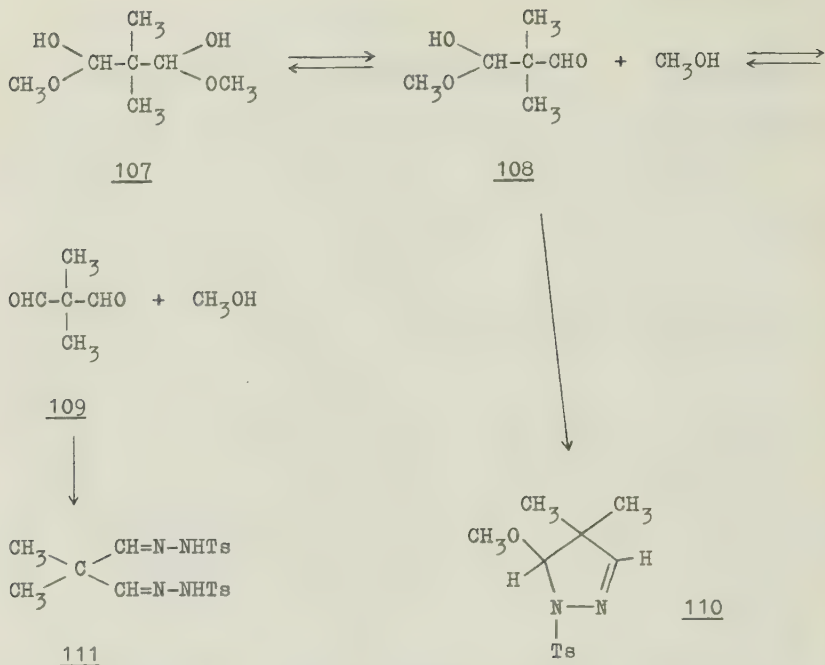
Die üblichen 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen reagieren mit substituierten Hydrazinen nicht aus der Keto-Form heraus zu den Hydrazonen sondern bilden über ihre Enol-Form Pyrazole. Um die Bildung von Bis-hydrazonen zu bewirken, muß die zwischen den Carbonylen stehende Methylengruppe zweifach substituiert werden. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden daher Dimethylmalondialdehyd (109) und 3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4) (122) benutzt.

Dimethylmalondialdehyd-halbacetal¹⁰²⁾ (107) reagiert mit Tosylhydrazin in saurer methanolischer Lösung zu 5-Methoxy-1-tosyl-4.4-dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (110). Seine Struktur ergibt sich u. a. aus dem NMR-Spektrum, das Singulets sowohl für eine CH_3O -Gruppe, als auch für ein Olefinproton aufweist.

In methanolischer Lösung liegt das Gleichgewicht zwischen Halbacetal 107 und Dialdehyd 109 weitgehend auf der Seite von 107 und dem Monoaldehyd 108, der für die Bildung von 110 verantwortlich ist.

Durch Erhitzen von 107 in angesäuertem Wasser kann das Gleichgewicht zugunsten von 109 verschoben werden, das in wässrig-methanolischer Lösung mit Tosylhydrazin zu 111 weiterreagiert.

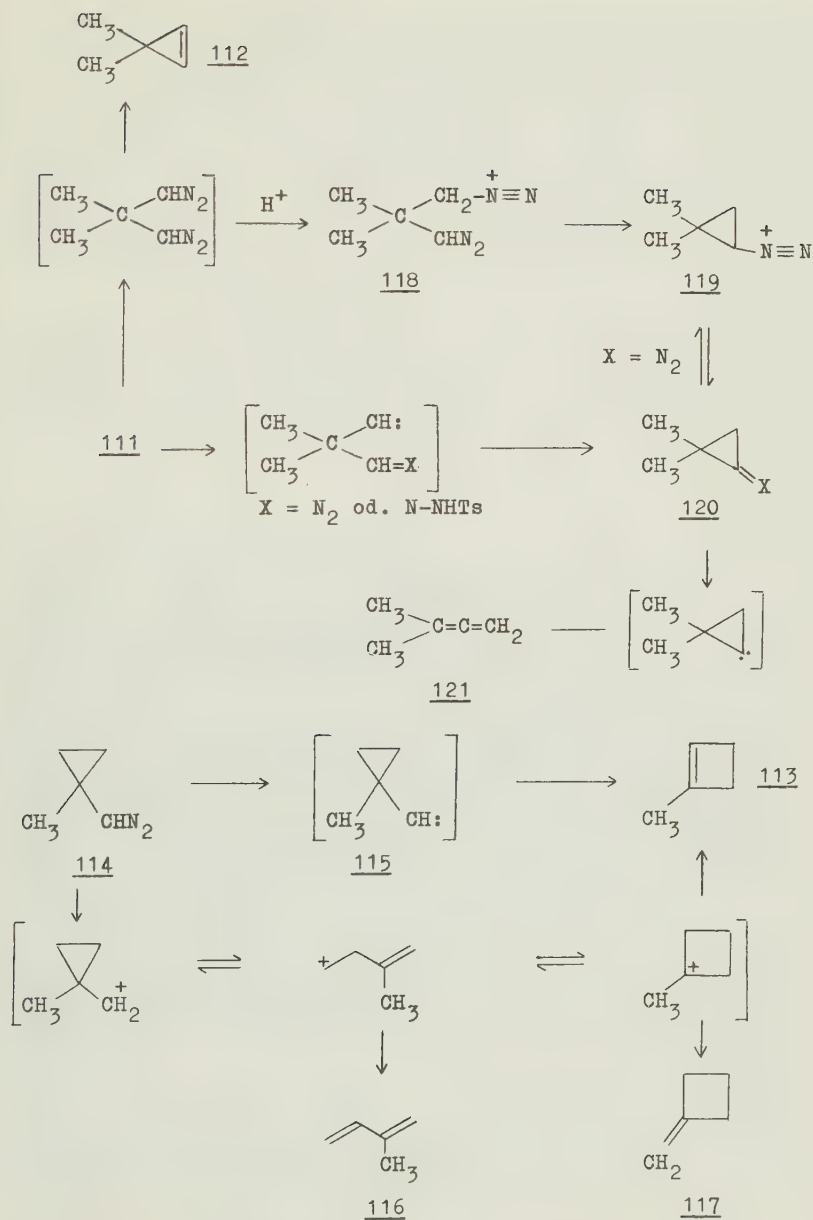
Die bei der Spaltung des Bis-tosylhydrazons 111 in siedendem Diglyme unter leichtem Vakuum erhaltenen und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangenen Reaktionsprodukte wurden bei Zimmertemperatur gaschromatographisch getrennt und spektroskopisch untersucht.



Als Hauptprodukt der Spaltung wurde anfänglich auf Grund eines gaschromatographischen Vergleichs Spiropentane vermutet. Eine genauere Nachprüfung ergab jedoch, daß 3.3-Dimethyl-cyclopropen (112) und 1-Methyl-cyclobuten (113) im Verhältnis 6:5 entstanden waren.

Das Auftreten von 3.3-Dimethyl-cyclopropen zeigt, daß die Spaltung von 111 an beiden Tosylhydrazongruppen gleichzeitig erfolgt sein muß und sich die gebildeten Carbene intramolekular dimerisierten. Ein anderer Reaktionsmechanismus, der zu 112 führen könnte, ist nicht möglich.

Gleichzeitig mit uns haben Kirmse und Bücking¹⁰⁸⁾ die Spaltung von 111 untersucht und ihre Ergebnisse stehen nur teilweise im Einklang mit den hier vorliegenden. Sie hatten die Bildung von 112 nicht beobachtet und fanden außer 113 und 116 noch 1.1-Dimethyl-allen (121) und trans-Pentadien-(1.3).

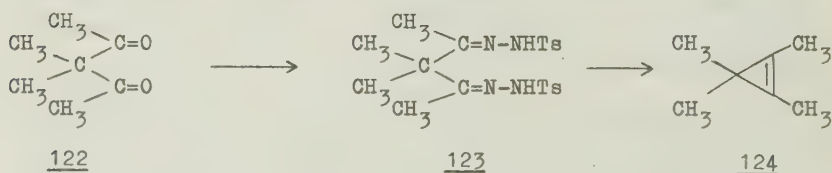


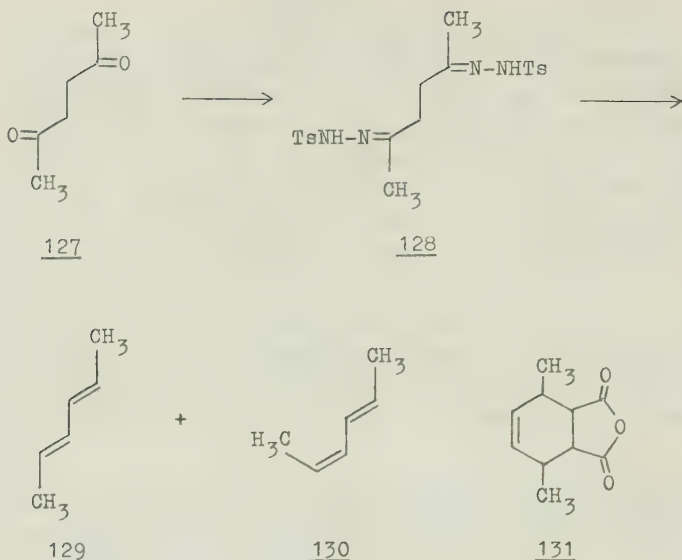
Das Auftreten von 121 erklären sie über die Zwischenstufe 120, die einmal in einer Carbenreaktion 111 - 120, zum anderen über einen ionischen Weg 118 - 119 - 120 entstehen soll. Da nach ihren Angaben bei der Zersetzung von 111 in Glykol 121 zu 95.4% entsteht (neben 4.6% 116) ist zu vermuten, daß der ionische Weg über 119 zutreffend ist. Denn wäre 121 über eine Carbenreaktion entstanden, hätte es sich auch unter den von uns gefundenen Produkten in nachweisbarer Menge befinden müssen. Die Bildung von Isopren (116) und trans-Pentadien-(1.3) konnten sie nicht erklären.

Die unterschiedlichen Befunde legen die Annahme nahe, daß die von ihnen durchgeführte Spaltung vorwiegend einen ionischen Verlauf nahm und daß das von ihnen verwendete Reaktionsmilieu entweder nicht absolut trocken oder die Basenkonzentration zu gering war.

3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4)¹⁰⁹⁾ (122) gibt in saurer methanolischer Lösung das Bis-tosylhydrazon 123. Seine alkalisch-thermische Zersetzung in Tetraglyme liefert neben zwei nicht identifizierten Verbindungen vorwiegend Tetramethyl-cyclopropan (124), das durch sein IR- und NMR-Spektrum charakterisiert wurde.

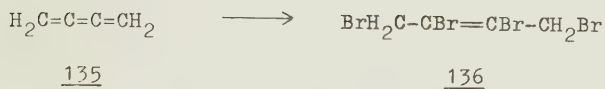
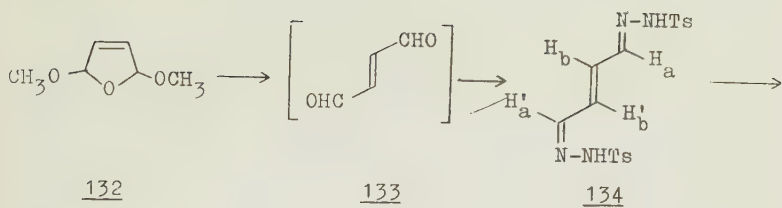
Es zeigt sich also auch hier, daß eine gleichzeitige Spaltung beider Tosylhydrazongruppen stattgefunden hat und die Reaktion vorwiegend unter Dimerisierung der gebildeten Carbene verlief. Ein stufenweiser Zerfall, der hauptsächlich 1.2.3-Trimethyl-cyclobuten (125) und evtl. 3.3-Dimethyl-pentadien-(1.4) (126) hätte liefern müssen, ist nicht völlig auszuschließen, kann aber auch nicht in nennenswertem Maße eingetreten sein.





Fumardialdehyd (**133**) läßt sich aus 2.5-Dimethoxy-dihydrofuran (**132**)¹¹⁰⁾ mit verd. Salzsäure freisetzen und gibt das nicht umkristallisierbare Tosylhydrazon **134**.

Das bei einer stufenweisen Spaltung entstehende Vinylcarben hätte nicht zu einem Cyclopropen-Derivat reagiert, da, wie Closs, Closs und Böll¹¹¹⁾ fanden, nur alkylsubstituierte Vinylcarbene in guten Ausbeuten zu Cyclopropenen reagieren. Bei der Spaltung von **134** entsteht durch Einschlebung in die β -CH-Bindungen das thermolabile Butatrien (**135**), das mit einem kräftigen Stickstoffstrom laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muß. Nach Bromierung¹¹²⁾ bei 0° erhält man 1.2.3.4-Tetrabrom-buten-(2) (**136**), dessen Schmelzpunkt und NMR-Spektrum mit einem authentischen Präparat¹¹³⁾ übereinstimmt.



Experimenteller Teil

Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Die bei den Zersetzungsreaktionen der Tosylhydrazone verwendeten Lösungsmittel (Diglyme und Tetraglyme) wurden nach dem Destillieren einige Tage über Natrium getrocknet und nochmals über frischem Natrium destilliert. Diglykol wurde durch einmaliges Destillieren gereinigt.

Die Zersetzungsreaktionen der Tosylhydrazone wurden in einer Stickstoffatmosphäre oder unter Vakuum ausgeführt.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie, Erlangen, von Frau Brotanek und Herrn Zankel durchgeführt, denen an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

Die Kernresonanzspektren wurden mit JEOL JNM-C-60H- und JNM-4H-100-Spektrometern der Firma Japan Electron Optics Laboratory Co. aufgenommen. Wo Signale in der Nähe von 10 τ lagen, diente bei den 100-MHz-Spektren zugesetztes Chloroform als Lock-Signal. Die Bandenzuordnung erfolgte, wo es nötig und möglich war, aufgrund von Spinentkopplungsversuchen mit der Frequency-Sweep-Methode.

Die IR-Spektren sind mit Beckman Spektrometern IR 5A bzw. IR 12 und einem Leitz Doppelstrahlgerät aufgenommen worden. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Atlas CH 4-Gerät.

Herrn Dr. Haag, Fräulein Schmidt und Herrn Güntner möchte ich für die Aufnahme der IR- und Massenspektren herzlich danken.

Die gaschromatographischen Trennungen wurden mit einem Wilkens Aerograph A 700 Gaschromatograph durchgeführt und die Fraktionen in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten und mit einer 6-fachen Spirale versehenen Auffanggefäß kondensiert.

Gaschromatographische Trennung von endo- (17) und exo-5-Formyl-norbornen-(2) (18)

Das Aldehydgemisch A¹⁴⁾ wurde nach dem Destillieren an einer 9 m-Säule (8 mm Ø), die mit 25% Silicone Fluide (Nitrile) XF-1150 auf Chromosorb W beschickt war, bei 160° getrennt. Als Trägergas diente ein Gemisch aus 80% Stickstoff und 20% Helium.

Norbornen-(2)-5-carbaldehyd-azin (24)

Bei der Umsetzung des Aldehydgemisches A mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Hydrazinhydrat unter guter Kühlung wird ein zähes Öl erhalten, das durch Destillation gereinigt wird. Neben einem farblosen Öl vom Sdp._{0.03} 70-72° geht bei 117° (0.03 Torr) das Aldazin über, das einen Rohschmp. von 70-78° besitzt. Zur Analyse wird dreimal aus 70-proz. Methanol umkristallisiert; farbl. Blättchen vom Schmp. 98-100°.

C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.3)	Ber. C 79.95	H 8.39
	Gef. C 80.16	H 8.18

5-Formyl-norbornen-(2)-tosylhydrazon (25)

Zu einer Suspension von 50 g Tosylhydrazin in 150 ml Methanol gibt man unter Rühren eine Lösung von 30 g A in 60 ml Methanol. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Mischung farbl. Kristalle ab. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wird abgesaugt und aus 85-proz. Methanol umkristallisiert. Es werden 38.7 g (54.5%) farbl. Kristalle vom Schmp. 134.5° (Zers.) erhalten.

C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (290.5)	Ber. C 62.01	H 6.25	S 11.04
	Gef. C 61.91	H 6.20	S 11.19

2-Formyl-norbornan-tosylhydrazon (26)

20.5 g Tosylhydrazin in 70 ml Methanol und 12.5 g B liefern

- analog 25 - nach dem Umkristallisieren aus 75-proz. Methanol 20 g (68%) farblose Kristalle vom Schmp. 116° (Zers.).

$C_{15}H_{20}N_2O_2S$ (292.4)	Ber. C 61.61	H 6.85	N 9.58
	Gef. C 61.56	H 6.73	N 9.43

5-Formyl-bicyclo[2.2.2]octen-(2)-tosylhydrazon (27)

16.5 g Tosylhydrazin in 198 ml Methanol, 60 ml Wasser und 11 g C, wobei der Mischung 1 ml Eisessig zugesetzt wurde, ergeben - analog 25 - nach dem Umkristallisieren aus 60-proz. Methanol 19.4 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 102-103° (Zers.).

$C_{16}H_{20}N_2O_2S$ (304.4)	Ber. C 63.13	H 6.62	S 10.53
	Gef. C 62.83	H 6.76	S 10.28

2-Formyl-bicyclo[2.2.2]octan-tosylhydrazon (28)

18 g Tosylhydrazin, 40 ml Methanol und 12 g 23 ergeben - analog 25 - nach dem Umkristallisieren aus 85-proz. Methanol 18.6 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 107-108° (Zers.).

$C_{16}H_{22}N_2O_2S$ (306.4)	Ber. C 62.71	H 7.24	N 9.14
	Gef. C 62.71	H 7.04	N 9.21

Zersetzung der Tosylhydrazone 25 - 28

In einen 500 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter gibt man 0.1-0.2 Mol Natriummethanolat und 200 ml absol. Tetraglyme (Tetraäthylenglykol-dimethyläther). Der Kolben wird mit zwei hintereinandergeschalteten, mit kurzen Zuführungen versehenen Kühlfallen verbunden. Die letzte trägt ein Quecksilberventil, das an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Nach vorsichtigem Evakuieren und Erhitzen auf 130-140° wird die Wasserstrahlpumpe belüftet und unter Rühren (Magnetrührer) portionsweise eine Suspension von 0.05 Mol Tosylhydrazon in 100 ml absol. Tetraglyme zugegeben. Wenn durch die Stickstoff-

entwicklung der Druck angestiegen ist, werden die Kühlfallen langsam mit flüssigem Stickstoff so gekühlt, daß bei weiterer Zugabe von Tosylhydrazon leichtes Vakuum herrscht. Zwischendurch kann evtl., ohne Tosylhydrazon zuzugeben, mit der Wasserstrahlpumpe Stickstoff abgesaugt werden. Nach beendeter Zugabe wird bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt und an den Zuleitungen haftende Reste der Zersetzungsprodukte mit fächernder Flamme vorsichtig übergetrieben. Der aus Methanol und Zersetzungsprodukten bestehende, sich vorwiegend in der ersten Kühlfalle befindliche Inhalt wird mit wenig Eiswasser versetzt, die organ. Phase abgetrennt und gewogen (sie kann u. U. von teilweise unzersetztem Diazoalkan gelblich gefärbt sein, das sich beim Stehen am Tageslicht alsbald zersetzt). Da viele der dargestellten Kohlenwasserstoffe sehr flüchtig sind empfiehlt es sich, sie in gut schließenden Gefäßen aufzubewahren. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische werden mit wenig n-Pentan versetzt und gaschromatographisch getrennt.

Trennung der bei der Zersetzung der Tosylhydrazone 25 - 28 erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische

Kohlenwasserstoffgemisch aus 25

Die erhaltenen Zersetzungsprodukte werden an einer 6m-Säule (20% Squalan und 5% Trikresylphosphat auf Chromosorb W) bei 110° und mit Helium als Trägergas getrennt und in der angegebenen Reihenfolge eluiert:

1. 5-Methylen-norbornen-(2) (29)
2. Bicyclo[3.2.1]octadien-(2.6) (30)
3. exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6) (32)

Es ist mit einer nach Lit.⁵⁴⁾ dargestellten Probe identisch.

4. endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6) (31); Schmp. 32°;

(Lit.³⁴): 30-32°).

C_8H_{10} (106.2)	Ber. C 90.50	H 9.50
	Gef. C 90.44	H 9.62

Kohlenwasserstoffgemisch aus 26

Die Zersetzungsprodukte werden wie diejenigen von 25 getrennt.

1. 2-Methylen-norbornan (33)

Es ist mit einer nach Lit.⁴⁶) dargestellten Probe identisch.

2. Bicyclo[3.2.1]octen-(2) (34)

Schmp. 40°; (Lit.⁴³): 37.5-38°; Lit.¹¹⁴): 43-45°).
Katalyt. Hydrierung von 34 liefert Bicyclo[3.2.1]octan vom Schmp. 135-136°; (Lit.⁴¹): 133-135°; Lit.¹¹⁴): 136-137.5°).

3. exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octan (36)

Es ist mit einer nach Lit.³⁵) dargestellten Probe identisch.

4. endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octan³⁶) (35)

Schmp. 72-73°. Es ist identisch mit dem durch Hydrieren von 31 mit Diimid (siehe dort) erhaltenen Produkt.

C_8H_{12} (108.2)	Ber. C 88.82	H 11.18
	Gef. C 89.34	H 11.13

Kohlenwasserstoffgemisch aus 27

Die Zersetzungsprodukte werden an einer 6m-Säule (20% Carbowax 20 M) bei 147° und mit Helium als Trägergas getrennt.

1. 5-Methylen-bicyclo[2.2.2]octen-(2) (37)

Sdp.₇₆₀ 147°. Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.).

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06
Gef. C 90.22 H 10.36

2. exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonen-(6) (39)

Schmp. 74-74.5°; Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.).

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06
Gef. C 90.04 H 10.36

3. endo-Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonen-(6) (38)

Schmp. 60°; Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.).

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06
Gef. C 89.74 H 10.11

Kohlenwasserstoffgemisch aus 28

Die Zersetzungsprodukte werden mit der gleichen Säule wie diejenigen von 27 getrennt, wobei die Temperatur jedoch 162° beträgt.

1. 2-Methylen-bicyclo[2.2.2]octan (40)

Mol.-Gew. 122 (massenspektrometr.)

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55
Gef. C 88.26 H 11.68

2. Tricyclo[3.2.2.0^{2.4}]nonan (41)

Schmp. 126°. Es ist identisch mit dem durch Hydrieren von 38 mit Diimid erhaltenen Produkt.

Mol.-Gew. 122 (massenspektrometr.)

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55
Gef. C 88.36 H 11.87

Diimid-Reduktion⁴⁸⁾ von 31 und 38

100 mg 31 bzw. 38 und 400 mg frisch dargestelltes, einen Tag i. Vak. getrocknetes Kalium-Azodicarbonat werden in 1 ml absol. Methanol verrührt. Unter Stickstoff läßt man bei gutem

Rühren über einen Zeitraum von 10 Min. eine Lösung von 0.25 ml Eisessig in 1 ml absol. Methanol zutropfen. Wenn das Gemisch farblos geworden ist, gibt man 1-2 ml trockenes Aceton zu, saugt vom ausgeschiedenen Kaliumacetat ab und wäscht mit wenig n-Pentan nach. Das Filtrat wird in etwa 1 ml-Portionen direkt in den Gaschromatographen eingespritzt und der Kohlenwasserstoff aufgefangen. Da die in den Gaschromatographen eingespritzte Lösung noch Kaliumacetat enthält, muß nach beendeter Trennung der Einspritzblock (und der Säuleneinlaß) gereinigt werden.

Phosphoniumsalz aus endo-5-Brommethyl-norbornen-(2) (51)

9.3 g endo-5-Brommethyl-norbornen-(2)^{115,116}(51) und 23.4 g (Überschuß !) Triphenylphosphin werden in siedendem Tetralin 30 Min. unter gutem Rühren erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein dunkles Öl ab, das nach dem Erkalten erstarrt. Das Lösungsmittel wird abgegossen und die erstarrte Schmelze aus wenig Cyclohexanon oder Cyclopentanon umkristallisiert. Nach dem Absaugen wäscht man mit Äther nach und trocknet die Kristalle bei 120° i. Vak. Ausbeute 12 g (53.7%) farblose Kristalle vom Schmp. 236°.

IR (KBr): 1612, 1440, 1110, 998, 869 cm⁻¹

NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS): 8.0-9.3 τ (m, ca. 7H), 7.0-7.78 τ (m, ca. 3H), 6.88 τ (s, ca. 0.5H), 2.9-3.5 τ (4 Linien, ca. 1H), Phenylprotonen 1.9-1.5 τ (m, ca. 15H).

Massenspektrum: m = 368 (Molekülpeak 449 - HBr 81)

C ₂₆ H ₂₆ PBr (449.4)	Ber. C 69.49	H 5.83
	Gef. C 69.29	H 5.89

Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd

12 g Phosphoniumsalz, 3.2 g Kalium-t-butanolat und 100 ml absol. Benzol werden in einer Stickstoffatmosphäre eine halbe Stde. unter Rückfluß erhitzt. Zu der rot gefärbten Lösung werden dann 2.7 g frisch destill. Benzaldehyd in 10 ml absol.

Benzol gegeben und weitere 5 Min. gerührt. Nach dem Waschen der benzol. Lösung mit verd. Schwefelsäure und Wasser wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal mit wenig Äther digeriert. Die vereinigten Ätherphasen läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen und dekantiert von ausgeschiedenem Triphenylphosphinoxid. Nach dem Entfernen des Äthers wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Es werden 2.4 g (45.8%) farbl. Öl vom Sdp._{0.1} 102° erhalten.

Die UV-, NMR- und Massenspektren sind auf Seite 26 beschrieben.

C ₁₅ H ₁₆ (196.3)	Ber. C 91.78	H 8.22
	Gef. C 90.73	H 8.05

Triphenylphosphin-methoxy-methylen (53)

a) Brommethyläther¹¹⁷⁾

In einen Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Einleitungsrohr gibt man 48 g (1.5 Mol) Methanol, 45 g Paraformaldehyd und 85 g Calciumchlorid und kühlt das Gemisch auf -5° ab. Nun werden 1.5 Mol HBr eingeleitet, wobei der Reaktionsmischung portionsweise weitere 80 g Calciumchlorid gerade so zugefügt werden, daß sich die Mischung noch gut rühren läßt. Dabei darf die Temperatur nicht über 20° steigen. Das Reaktionsprodukt wird vom Calciumchlorid abgossen, der Rückstand dreimal mit Isopropyläther ausgezogen und das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit CaCl₂ entfernt. Um überschüssiges HBr zu entfernen, leitet man durch den Rückstand trockenen Stickstoff und destilliert anschließend das Rohprodukt; Sdp. 75°. Ausbeute 30 g (21%).

NMR (CCl₄, TMS): -OCH₃ 6.61 τ (3H); -OCH₂Br 4.47 τ (2H)

Das NMR-Spektrum zeigt, daß der Bromäther meist noch mit etwas Isopropyläther verunreinigt ist. Sein Gehalt kann mit Hilfe der Integrationswerte bestimmt werden.

b) Methoxymethyl-triphenylphosphoniumbromid

Äquimolare Mengen Triphenylphosphin und Brommethyläther werden 60 Std. in Benzol bei 50° gehalten. Das ausgefallene Salz wird abgesaugt und zur Entfernung überschüssigen Triphenylphosphins zweimal mit Benzol ausgekocht. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man in 80-proz. Ausbeute farbl. Kristalle vom Schmp. 206° (Zers.).

NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS):

-OCH ₂ P-	4.28 τ (d, 2H)	J = 4.5 Hz
-OCH ₃	6.30 τ (s, 3H)	
-C ₆ H ₅	1.8-2.4 τ (m, 15H)	

In einen Dreihalskolben gibt man 66 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumbromid, das fein gepulvert über Nacht bei 100° i. Vak. getrocknet wurde, und läßt unter gutem Rühren eine äther. Lösung von 14.3 g Lithiumphenyl zufließen.

endo-5-Norbornen-(2)-carbonsäurechlorid (54)

Reiner endo-5-Norbornen-(2)-carbonsäure-methylester wurde nach Sauer⁶⁹⁾ dargestellt und NMR-spektroskopisch anhand des CH₃O-Signals (6.48 τ) auf Reinheit geprüft (exo-Ester: 6.39 τ).

Der Methylester wurde nach Berson¹¹⁸⁾ zur endo-5-Norbornen-(2)-carbonsäure verseift und zum Carbonsäurechlorid¹¹⁹⁾ 54 umgesetzt.

NMR (60 MHz, CCl₄, TMS):

Vinylprotonen	3.94 τ (Zentrum der 8 Linien vom ABX-Typ)
C-4, C-5x	6.65 τ (m, 2H)
C-1	7.08 τ (s, 1H)
C-6x	8.19 τ (m, 1H)
C-6n, C-7	8.4-8.8 τ (m, 3H)

Triphenylphosphin- [endo-5-norbornen-(2)-carbonyl] -methoxy-methylen⁵⁸⁾ (55)

Zu der oben beschriebenen äther. Lösung von 53 tropft man 13.3 g 54 in 50 ml absol. Äther. Nach beendeter Zugabe wird noch einige Minuten gerührt und die Mischung mit absol. Benzol auf das doppelte Volumen verdünnt. Nachdem man weitere 40 Min. gerührt hat wird mit Wasser gewaschen, die organ. Phase über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Man gibt nun genügend heißes Cyclohexan zu, gießt noch heiß ab und destilliert das meiste Lösungsmittel wieder ab. Nach dem Anreiben der verbliebenen Cyclohexanlösung kristallisiert rohes 55 mit einem Schmp. von 140° aus. Nach dem Umkristallisieren werden 7.6 g (21%) 55 vom Schmp. $147-148^\circ$ erhalten.

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

C_6H_5-	2.1-2.7 τ (m, 15H)
Vinylprotonen	3.74-4.06 τ (8 Linien vom ABX-Typ, 2H)
C-4, C-5x	6.6 - 6.7 τ (m, 2H)
$-\text{OCH}_3$	6.77 τ (s, 3H)
C-1	7.15 τ (s, 1H)
C-6, C-7	8.0-8.7 τ (m, 4H)

IR (KBr): 1510, 1435, 1400, 1125, 1105, 990 cm^{-1}

endo-2-Norbornen-(5)-yl-glyoxylsäure-methylester-tosylhydrazon (60)

Der aus 55 erhaltene Glyoxylsäureester⁵⁸⁾ 56 besitzt, abweichend von dem angegebenen⁵⁸⁾, folgendes NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

Vinylprotonen	3.94 τ und 4.29 τ (insgesamt 8 Linien vom ABX-Typ, je 1H)		
-OCH ₃	6.26 τ (s, 3H)		
C-2x	6.50 τ (m, 1H)		
C-1	6.70 τ (m, 1H)	C-3x	8.20 τ (m, 1H)
C-4	7.10 τ (m, 1H)	C-3n } C-7 }	8.60 τ (m, 3H)

0.89 g Glyoxylsäureester 56, 1.2 g Tosylhydrazin und 2 ml Methanol läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen, saugt anderntags die ausgefallenen Kristalle ab und kristallisiert aus wenig Methanol um. Ausbeute 1.62 g (93%) farbl. Kristalle vom Schmp. 95°.

NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS):

-C ₆ H ₅	2.2-2.85 τ (m, 4H)
Vinylprotonen	C-5 4.12 } C-6 4.63 } τ (insgesamt 8 Linien, je 1H)
-OCH ₃	6.23 τ (s, 3H)
C-2x	6.6-6.9 τ (m, 1H)
C-1	7.0 τ (m, 1H)
C-4	7.22 τ (m, 1H)
Tosyl-CH ₃	7.62 τ (s, 3H)
C-3x	8.0-8.4 τ (m, 1H)
C-3n, C-7	8.5-8.8 τ (m, 3H)
-NH	-1.4 τ (s, 1H)

C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄ S (348.4)	Ber. C 58.60	H 5.78	N 8.04
	Gef. C 58.29	H 5.56	N 8.09

Brenztraubensäure-äthylester-tosylhydrazon (58'a)

18.6 g Tosylhydrazin in 20 ml absol. Methanol, 11.6 g Brenztraubensäure-äthylester (57a) und einige Tropfen Eisessig werden kurz erwärmt, die abgekühlte Lösung angerieben und die Kristalle abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 21.4 g (75%) farbl. Kristalle vom Schmp. 120° (Zers.).

NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): Die Messung erfolgte sofort nach dem Lösen der Probe.

-NH	1.08 τ variabel (s, 1H)
C ₆ H ₅ -	2.50 τ (m, 4H)
-OCH ₂ -	5.80 τ (q, 2H)
Tosyl-CH ₃	7.60 τ (s, 3H)
CH ₃ -C=N-	8.02 τ (s, 3H)
Ester-CH ₃	8.70 τ (t, 3H)

$C_{12}H_{16}N_2O_4S$ (284.3)	Ber. C 50.70	H 5.67	N 9.85
	Gef. C 50.92	H 5.68	N 9.91

NMR-Spektrum von 58a: Die für die Messung von 58'a verwendete Lösung wird nach 1/2 - 1 Stde. nochmals gemessen.

-NH	-1.92 τ (s, 1H)
$C_6H_5^-$	2.38 τ (m, 4H)
$-OCH_2^-$	5.73 τ (q, 2H)
Tosyl- CH_3	7.58 τ (s, 3H)
$CH_3-C=N-$	7.92 τ (s, 3H)
Ester- CH_3	8.69 τ (t, 3H)

58a kann bei längerem Stehen teilweise ausfallen. Bei Zusatz von d_6 -Dimethylsulfoxid geht 58a wieder in Lösung, wobei Umlagerung zu 58'a eintritt.

Phenylglyoxylsäure-methylester-tosylhydrazon (58b)

15.6 g Tosylhydrazin, 20 ml Methanol und 13.7 g frisch destillierter Phenylglyoxylsäure-methylester (57b) geben - analog 58'a - nach dem Umkristallisieren aus Methanol 24.5 g (88%) farbl. Kristalle vom Schmp. 129° (Zers.).

NMR (60 MHz, $CDCl_3$, TMS):

-NH	-1.49 τ (s, 1H)
$C_6H_5^-$	2.46 τ (m, 9 H)
$-OCH_3$	6.21 τ (s, 3H)
Tosyl- CH_3	7.66 τ (s, 3H)

$C_{16}H_{16}N_2O_4S$ (332.3)	Ber. C 57.83	H 4.85	N 8.43
	Gef. C 57.56	H 4.72	N 8.48

Nach dem Umkristallisieren von 58b aus Wasser/Methanol (1:3) erhält man ein Gemisch aus 58b und 58'b, das vorwiegend aus 58'b besteht.

NMR 58'b (60 MHz, $CDCl_3$, TMS):

-NH	1.80 τ (s, 1H) variabel
$-OCH_3$	6.25 τ (s, 3H)

Die übrigen Signale sind mit denen von 58b identisch.

α -Ketoglutarsäure-diäthylester-tosylhydrazon (58c und 58'c)

5.58 g Tosylhydrazin und 6.06 g α -Ketoglutarsäure-diäthylester (57c) geben nach eintäg. Stehen einen halbfesten Kristallbrei, der nicht umkristallisiert werden kann und aus 58c und 58'c besteht.

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

-NH (syn)	-1.77 τ (s)
-NH (anti)	-0.29 τ (s)
C_6H_5 -	2.40 τ (m, 4H)
- OCH_2 -	5.83 τ (m, 4H)
- CH_2 - CH_2 -	7.34 τ (m, 4H)
Tosyl- CH_3	7.60 τ (s, 3H)
Ester- CH_3	8.75 τ (m, 6H)

Mesoxalsäure-diäthylester-tosylhydrazon (58d)

5.58 g Tosylhydrazin und 5.22 g Mesoxalsäure-diäthylester (57d) ergeben zusammen eine Kristallmasse, die sich nicht umkristallisieren läßt und sich nach einiger Zeit zunehmend verflüssigt.

Die Umsetzung läßt sich auch in absol. Dioxan durchführen.

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

-NH, C_6H_5 -	2.38 τ (m, 5H)
- OCH_2 -	5.68 τ (zwei überlagerte q, 4H)
Tosyl- CH_3	7.57 τ (s, 3H)
Ester- CH_3	8.69 τ (t, 6H)

Spaltung der Tosylhydrazone 58a - 58d

Unter gutem Rühren gibt man zu einer 60° warmen Lösung von Natriummethanolat in destill. Diglykol das entsprechende Tosylhydrazon und steigert die Temperatur innerhalb von 6 Min. auf 70°. Das Reaktionsgemisch wird in einem Eisbad gekühlt, mit der gleichen Menge bicarbonathaltigem Wasser versetzt und der Diazoester mehrmals mit Äther extrahiert. Die verei-

nigten Ätherphasen wäscht man nochmals mit einer wässrigen Bicarbonatlösung und anschließend zweimal mit Wasser. Nach dem Trocknen wird der Äther i. Vak. unterhalb 40° entfernt und der Rückstand i. Vak. einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

α -Diazopropionsäure-äthylester (59a)

1.73 g Natriummethanolat, 150 ml Diglykol und 8.52 g 58'a ergeben 2.60 g (68%) 59a; gelbes Öl, das bei einer Badtemperatur von 40° unter 0.2 Torr übergeht.

IR: 2075, 1680 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

$-\text{OCH}_2-$	5.87 τ (q, 2H)
CH_3-CN_2-	8.10 τ (s, 3H)
Ester- CH_3	8.76 τ (t, 3H)

Mol.Gew. 128 (massenspektrometr.)

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (128.1)	Ber.	C 46.87	H 6.29	N 21.86
	Gef.	C 47.42	H 6.61	N 20.7

Phenyl- α -diazooessigsäure-methylester (59b)

1.19 g Natriummethanolat, 200 ml Diglykol und 6.64 g 58b ergeben 2.85 g (81%) orangefarbenes Öl, das bei einer Badtemperatur von 90° unter 0.05 Torr übergeht.

IR: 2080, 1700 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

C_6H_5-	2.6-3.1 τ (m, 5H)
$-\text{OCH}_3$	6.30 τ (s, 3H)

Mol.-Gew. 177 (osmometr.)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (176.2)	Ber.	C 61.36	H 4.58	N 15.9
	Gef.	C 61.15	H 4.68	N 15.0

α -Diazoglutarsäure-diäthylester (59c)

1.08 g Natriummethanolat, 100 ml Diglykol und 7.40 g 58c in 10 ml Diglykol geben (nach 8 Min. bei 75°) 2.48 g (58%) gelbes Öl, das bei einer Badtemperatur von 80° unter 0.2 Torr übergeht.

IR: 2075, 1720, 1680 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

-OCH₂- 5.82 τ (zwei überlagerte q, 4H)
 -CH₂-CH₂- 7.43 τ (s, 4H)
 Ester-CH₃ 8.74 τ (t, 6H)

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (214.2)	Ber. C 50.46	H 6.59	N 13.08
	Gef. C 50.79	H 6.80	N 12.70

Diazomalonsäure-Diäthylester (59d)

3.42 g 58d werden in 10 ml trockenem Pyridin gelöst und dazu 1.70 g Piperidin gegeben. Nachdem die Mischung 2 Min. bei 70° gehalten wurde, wird die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und der Rückstand bei einer Badtemperatur von 60° und bei 0.05 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausbeute 0.76 g (41%) grünliches Öl, Schmp. 5°.

IR: 2130, 1730, 1680 cm^{-1}

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (186.2)	Ber. C 45.16	H 5.41	N 15.05
	Gef. C 45.47	H 5.49	N 13.9

endo-2-Norbornen-(5)-yl-diazoessigsäure-methylester (5)

0.25 g Natriummethanolat in 20 ml Diglykol und 1.62 g 60 in 7 ml des gleichen Lösungsmittels geben nach dem Extrahieren mit Petroläther 0.48 g (54%) gelbes Öl, das zwischen 60-75° (Badtemp.) bei 0.1 Torr übergeht.

IR: 2070, 1680 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS):

Vinyl-Protonen 3.80-4.15 τ (8 Linien, ABX-Typ, 2H)
 -OCH₃ 6.34 τ (s, 3H)

C-1	$\left\{ \begin{array}{l} 6.91 \tau \\ 7.10 \tau \quad (\text{m}, 3\text{H}) \\ 6.80-7.15 \tau \end{array} \right\}$	
C-4		
C-2x		
C-3x		7.60-8.03 τ (m, 1H)
C-7		8.35-8.75 τ (m, 2H)
C-3n		9.00-9.35 τ (m, 1H)

$C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192.2)	Ber. C 62.48	H 6.29	N 14.58
	Gef. C 63.05	H 6.15	N 14.1

endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd (62)

Unter Ausschluß von Licht werden 20 g 1.3-Diphenyl-isobenzofuran⁷²⁾ und 6 g frisch destilliertes und mit 0.02 % Hydrochinon stabilisiertes Acrolein in 150 ml Äther 3 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel und das überschüssige Acrolein werden i. Vak. bei 40-50° entfernt. Das zurückbleibende Öl wird mit wenig Essigester (ca. 5 ml) und so viel Petroäther (ca. 40 ml) versetzt, daß eine auftretende Trübung gerade verschwindet. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. scheiden sich nach 2 Stdn. farbl. Kristalle ab, die abgesaugt und aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Ausbeute 16 g (66%) 62 vom Schmp. 103° (Zers.). Es empfiehlt sich, die Verbindung nicht bei einer höheren Temp. als 50° umzukristallisieren oder zu trocknen, da sonst Zersetzung eintritt.

IR (KBr): 1706, 1000, 755, 698 cm^{-1}

NMR-Spektrum siehe Seiten 33 und 34.

$C_{23}H_{18}O_2$ (326.4)	Ber. C 84.64	H 5.56
	Gef. C 84 62	H 5.60

endo-1.4-Epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin-2-aldehyd-tosylhydrazon (64)

7 g 62 werden unter leichtem Erwärmen in 100 ml Methanol gelöst und mit 4 g festem Tosylhydrazin versetzt. Das Tosylhy-

drazin geht in Lösung und beim Anreiben mit einem Glasstab tritt Kristallisation ein. Nach dem Absaugen erhält man 9 g (90%) farbl. Kristalle vom Schmp. 177° , die zur Weiterverarbeitung rein genug sind. Zur Analyse wird aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 180° (Zers.). Die Substanz sollte nicht oberhalb 100° getrocknet werden, da sonst allmählich Zersetzung eintritt.

IR (KBr): $1356, 1168 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (494.5)	Ber. C 72.86	H 5.30	N 5.66
	Gef. C 72.63	H 5.26	N 5.20

1.4-Epoxy-2-methylen-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin (8) durch Spaltung von 64

In einem mit Rückflußkühler (Luftkühlung), Umlauftropftrichter mit Quecksilber-Ventil und Stickstoff-Einleitungsrohr versehenen 250 ml-Dreihalskolben werden 1.1 g Natriummethanolat in 50 ml absol. Diglyme suspendiert. Zu dieser Mischung wird unter Rühren (Magnetrührer) bei $160\text{--}165^{\circ}$ eine Suspension von 5 g 64 in 50 ml absol. Diglyme im Laufe von 45 Min. zugetropft. Man hält die Mischung noch 45 Min. bei 160° und läßt dann auf 80° abkühlen. Nach dem Verdünnen mit 250 ml Wasser schüttelt man dreimal mit je 100 ml Äther aus, vereinigt die äther. Phasen und wäscht mit ges. NaCl-Lösung neutral. Der Äther wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung des noch vorhandenen Diglymes mit 100 ml Wasser versetzt und die erhaltene Suspension abermals ausgeäthert. Nach dem Trocknen der äther. Phase wird der Äther i. Vak. entfernt. Aus dem zurückbleibenden orangeroten Öl scheiden sich beim Anreiben Kristalle ab, die nach dem Absaugen aus Methanol umkristallisiert werden. Man erhält 1.6 g schwach gelb gefärbte Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren farblos sind und einen Schmp. von 127° besitzen. Aus der Mutterlauge können weitere 0.2 g isoliert werden; Gesamtausbeute 1.8 g (57.4%).

IR: 880 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

Phenyl-Protonen	2.0-3.3 τ (m, 14H)	
=CH ₂	4.9 τ (t, 1H)	} $J_{\text{=CH}_2, \text{CH}_2-} = 2.2 \text{ Hz}$
	5.05 τ (t, 1H)	
-CH ₂ -	7.05 τ (AB-Typ, jede Linie besteht aus einem Triplett, $J = 2.2 \text{ Hz}$; $J_{\text{AB}} = 13.5 \text{ Hz}$)	

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$ (310.4)	Ber.	C 89.00	H 5.85
	Gef.	C 88.79	H 5.84

2-Chlormethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (66) aus 8

200 mg 8 werden unter leichtem Erwärmen in 2 ml Eisessig gelöst, mit 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser fällt beim Abkühlen ein Öl aus, das in wenig Aceton/Methanol (1:1) gelöst wird. Beim Stehenlassen erhält man Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 113° schmelzen; Ausbeute 160 mg (75%).

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS):

Phenylprotonen	2.05-3.1 τ (m, 15H)
-CH ₂ Cl	5.65 τ (s, 2H)

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (328.8)	Ber.	C 84.00	H 5.21	Cl 10.78
	Gef.	C 83.99	H 5.37	Cl 10.65

2-Hydroxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (68)

In einen 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit CaCl_2 -Trockenrohr und Tropftrichter bringt man 50 ml absol. Tetrahydrofuran und gibt dazu unter Rühren 1 g LiAlH_4 . Zu dieser Suspension läßt man unter Rühren langsam eine Lösung von 5 g 1.4-Diphenyl-naphthalin-2-aldehyd⁷⁸⁾ (67) in 50 ml absol. Tetrahydrofuran tropfen. Die Mischung erhitzt man unter Rühren noch 2 Stdn. und zersetzt anschließend unter Eiskühlung nacheinander mit 1 ml Wasser, 1 ml 15-proz. Natronlauge und mit weiteren 3 ml Wasser. Man rührt noch 30 Min. und saugt

die Aluminiumhydroxydniederschläge ab, die über Nacht in einem Soxhlett mit der Mutterlauge extrahiert werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein farbl. Öl, das beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin wird. Ausbeute 4.8 g (96%) farbl. Kristalle vom Schmp. 102-105°. Zur Analyse wird aus Methanol umkristallisiert und bei 90° i. Vak. gut getrocknet; Schmp. 121-122°.

C ₂₃ H ₁₈ O (310.4)	Ber. C 89.00	H 5.85
	Gef. C 88.78	H 6.02

Die Umsetzung mit Thionylchlorid⁷⁹⁾ ergibt 66 vom Schmp. 113°.

2-Chlormethyl-1.4-epoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-diphenyl-naphthalin (69)

2 g 1.3-Diphenyl-isobenzofuran⁷²⁾, 50 ml Äthanol und 40 ml Allylchlorid werden 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den Rückstand in wenig Äther auf und kühlt mit flüssigem Stickstoff. Beim Anreiben scheiden sich farbl. Kristalle ab, die abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausbeute 1.5 g (65%) farbl. Kristalle vom Schmp. 122°.

NMR (60 MHz, CCl₄, TMS):

Phenylprotonen 2.2-3.2 τ (m, 14H)		
-CH ₂ Cl, C-2x, C-3x	6.3-7.7τ	} linienreiches A ₂ BCD-Spektrum, 5H
C-3n	8.13 τ	

C ₂₃ H ₁₉ ClO (346.8)	Ber. C 79.76	H 5.52
	Gef. C 80.16	H 5.61

2-Chlormethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (66) aus 69

400 mg 69 werden in 8 ml Eisessig gelöst, mit 6 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Kühlen und Absaugen erhält man Kristalle vom Roh-Schmp. 108°, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 113° schmelzen. Ausbeute 320 mg (84%).

Lithiumsalz 65 des Tosylhydrazons 64

20 g 64 werden in einem Schlenkrohr in 250 ml absol. Tetrahydrofuran unter Rühren gelöst und unter Stickstoff und Eiskühlung die äquivalente Menge einer Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan langsam zugetropft. Gegen Ende der Zugabe scheidet sich das Lithiumsalz als voluminöser Niederschlag ab. Man rührt noch 1 Stde., saugt unter Stickstoff ab und wäscht mit absol. Tetrahydrofuran. Daraufhin spült man den Inhalt der Fritte mit absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff in einen 100 ml-Rundkolben. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. zunächst bei 40-45°, letzte Spuren dann im Ölvakuum. Der Kolbeninhalt wird unter Feuchtigkeitsausschluß pulverisiert und bei 40-45° getrocknet. Ausbeute 15 g (75%).

Photolytische Spaltung des Lithiumsalzes 65

In eine Belichtungsapparatur, die mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Q 81 (Hanau) und wassergekühltem Quarzglas-Kühlmantel ausgestattet ist, bringt man unter Stickstoff eine Suspension von 14 g 65 in 500 ml absol. Tetrahydrofuran. Die Belichtungsapparatur wird mit einem Quecksilberventil verschlossen und 8 Stdn. belichtet. Die Temperatur steigt dabei je nach der Intensität der Kühlung auf 30-40°. Anschließend wird von Li-Sulfinat und evtl. nicht zersetztem 65 abgesaugt und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Den Rückstand nimmt man in 250 ml Äther auf und wäscht mit 60 ml bicarbonathaltigem Wasser. Die äther. Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Entfernen des Äthers verbleibt eine zähe, sich aufblähende Masse. Sie wird in ca. 100 ml Cyclohexan aufgeköcht, wobei das durch Hydrolyse von nicht umgesetztem 65 entstandene Tosylhydrazon 64 (1.1 g) nicht in Lösung geht und abgesaugt wird. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur Trockene eingeeengt, in 5 ml Chloroform gelöst und über 80 g Aluminiumoxid (Akt.II) chromatographiert. Man eluiert mit Benzol, bis das Eluat im UV-Licht keine Fluoreszenz mehr zeigt. Das Benzol wird i. Vak entfernt und der Rückstand in 40 ml Cyclohexan gelöst. Beim Stehenlassen im Kühlschrank

scheiden sich Kristalle ab, die aus Cyclohexan umkristallisiert werden und bei $190-192^{\circ}$ schmelzen. Ausbeute 0.5 g (4.7%) einer Substanz mit der vermutlichen Summenformel $C_{27}H_{22}O_2$, deren Struktur nicht bekannt ist.

Mol.-Gew. 378 (massenspektrometr.)

$C_{27}H_{22}O_2$ (378.4)	Ber.	C 85.55	H 5.84
	Gef.	C 84.97	H 5.36

Aus den Mutterlaugen können noch 0.2 g Exomethylenverbindung 8 im Gemisch mit dem Photodimeren von 61 isoliert werden.

endo- (9) und exo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo-
[3.2.1.0^{2.4}]octen (10) aus kondensiertem Cyclopropen

Nach Closs und Krantz⁸¹⁾ werden aus 46 g Allylchlorid und 24 g Natriumamid ca. 2.4 g (das 1.6-fache der theoretisch notwendigen Menge) Cyclopropen hergestellt und nach dem Waschen mit $2n-H_2SO_4$ in einer Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist, aufgefangen. Die Kühlfalle besteht aus einem Schlenkrohr, auf dem ein Claisen-Aufsatz angebracht ist. Durch den einen Schliff des Aufsatzes führt ein Gaseinleitungsrohr, das etwa 8 cm über dem Boden des Schlenkrohrs endet, um ein gutes Kondensieren des Cyclopropens zu erzielen. Auf dem anderen Schliff des Aufsatzes sitzt ein Quecksilberventil, durch das ein evtl. auftretender Überdruck ausgeglichen wird. Der Stickstoffhahn des Schlenkrohrs ist mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Im Bedarfsfall wird durch Anlegen eines leichten Vakuums die Kondensation des Cyclopropens in Gang gehalten.

Aus der Kühlfalle wird das Cyclopropen durch Vorsichtiges Auftauen unter Rühren, Eiskühlung und Luftausschluß in eine Lösung von 10 g 61 in 75 ml Chloroform, die sich in einem 100 ml-Rundkolben befindet, eingeleitet. Nach ca. 1 Stde. ist die Fluoreszenz der Diphenyl-isobenzofuranlösung verschwunden und die Reaktion beendet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orangerotes Öl, das mit Äther aufgekocht wird. Nicht gelöste Flocken werden abgesaugt, aus

Essigester umkristallisiert und ergeben 120 mg (1%) 3.4-Benzo-2.5-trans-dihydroxy-2.5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten (70) vom Schmp. 240° (zugeschm. Röhrchen, Zers.).

Mol.-Gew. 328 (massenspektrometr., M - H₂O 310)

NMR (60 MHz, d₆-DMSO, TMS):

C ₆ H ₅ -	2.1-2.75 τ (m, 10 H)
-C ₆ H ₄ -	2.75-3.6 τ (AA'BB'-Typ, 4H)
-OH	3.75 τ (s, 1H)
-OH	6.60 τ (s, 1H)
C-1, C-6	8.30 τ (m, 2H)
C-7a	8.90 τ (m, 1H)
C-7s	9.45 τ (m, 1H)

C ₂₃ H ₂₀ O ₂ (328.4)	Ber. C 84.12	H 6.14
	Gef. C 84.08	H 6.07

Aus dem äther. Filtrat scheiden sich beim Einengen und Abkühlen 7 g (60%) farbl. Kristalle von endo-6.7-Benzo-8-oxa-1.5-diphenyl-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen (9) ab, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther oder Methanol bei 92° schmelzen.

NMR-Spektrum siehe Seiten 39 und 40.

C ₂₃ H ₁₈ O (310.4)	Ber. C 89.00	H 5.85
	Gef. C 89.07	H 5.85

Beim raschen Abkühlen der Mutterlauge von 9 in flüssigem Stickstoff werden 300 mg eines Kristallisats aus 14% 9 und 86% 10 vom Schmp. 120-136° erhalten.

NMR-Spektrum siehe Seiten 39 und 40.

C ₂₃ H ₁₈ O (310.4)	Ber. C 89.00	H 5.85
	Gef. C 88.73	H 5.91

Chromatographie des Rohprodukts (kondensiertes Cyclopropen und 61)

In eine Lösung von 1 g 61 in 50 ml Chloroform, die sich in

einem 100 ml-Rundkolben befindet, wird unter Rühren bei Raumtemperatur aus der Kühlfalle so lange (ca. 10 Min.) Cyclopropan eingeleitet, bis die Fluoreszenz der Lösung verschwunden ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Cyclohexan/Benzol (10:1) gelöst und an 150 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.II) chromatographiert. Es wird mit Cyclohexan/Benzol (10:1) eluiert und, nachdem die erste fluoreszierende Zone am unteren Säulenende angekommen ist (Kontrolle mit einer UV-Lampe), werden Fraktionen von je 70 ml aufgefangen. Ab Fraktion 19 wird mit Benzol und ab Fraktion 23 mit Essigester weitereluiert. Es werden insgesamt 36 Fraktionen aufgefangen, von denen die Fraktionen 1-7 680 mg (60%) 9, Fraktion 23 50 mg o-Dibenzoyl-benzol und die Fraktionen 24-26 150 mg (12%) 3.4-Benzo-2.5-cis-dihydroxy-2.5-diphenylbicyclo[4.1.0]hepten (71) vom Schmp. 238° (zugeschm. Röhrchen) enthalten. Die Fraktionen 8-22 und 27-36 werden verworfen.

NMR-Spektrum von 71 (CDCl₃, d₆-DMSO, TMS, 60 MHz):

C ₆ H ₅ -	2.1-2.75 τ	(m, 10 H)
-C ₆ H ₄ -	2.75-3.4 τ	(AA'BB'-Typ, 4H)
-OH	4.5 τ	(s, 1H)
C-1, C-6	8.15 τ	(m, 2H)
C-7a	8.82 τ	(m, 1H)
C-7s	9.25 τ	(m, 1H)

C ₂₃ H ₂₀ O ₂ (328.4)	Ber. C 84.12	H 6.14
	Gef. C 83.77	H 6.00

Chromatographie von 9

1 g 9 wird in wenig Cyclohexan/Benzol (10:1) gelöst und an 150 g neutralem Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Man eluiert mit Cyclohexan/Benzol (10:1) und fängt Fraktionen zu je 70 ml auf. Ab Fraktion 10 wird mit Essigester weitereluiert. Es werden insgesamt 20 Fraktionen aufgefangen. Die Fraktionen 4-12 enthalten 0.95 g (95%) unverändertes 9. Die Fraktionen 1-3 und 13-20 können verworfen werden.

2 und 16 aus nichtkondensiertem Cyclopropen

In eine Lösung von 10 g 61 in 150 ml Chloroform wird bei Raumtemp. frisch dargestelltes, mit $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ gewaschenes Cyclopropen eingeleitet, bis ein Fluoreszenz der Lösung verschwunden ist. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein orangefarbenes Öl, das mit ca. 150 ml Methanol aufgekocht wird. Der ungelöste Anteil wird abgesaugt, aus n-Propanol umkristallisiert und ergibt 0.7 g (5.3%) 3.4-Benzo-2.5-trans-dimethoxy-2.5-diphenyl-bicyclo[4.1.0]hepten (72, vom Schmp. 170°).

IR: 1073 cm^{-1}

Mol.-Gew. 356 (massenspektrometr., $M - \text{CH}_3\text{O} = 325$)

NMR (60 MHz, CDCl_3 , TMS):

Phenylprotonen	1.9-3.25 τ	(m, 14H)
$\text{CH}_3\text{O}-$	6.61 τ	(s, 3H)
$\text{CH}_3\text{O}-$	7.33 τ	(s, 3H)
C-1, C-6	8.1 τ	(m, 2H)
C-7	8.9-9.5 τ	(m, 2H)

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (356.4)	Ber. C 84.24	H 6.79
	Gef. C 84.38	H 6.86

Aus der eingeeengten methanol. Lösung werden beim Abkühlen 6.5 g (57%) 2 gewonnen.

Bei einem zweiten Ansatz wird das oben erhaltene orangefarbene Öl in 30 ml Benzol suspendiert und an 350 g neutralem Aluminiumoxid (Akt. II) chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol wandert eine stark fluoreszierende Zone (Kontrolle mit einer UV-Lampe) durch die Säule. Nachdem die fluoreszierende Zone am unteren Säulenende angekommen ist, werden 300 ml Eluat als 1. Fraktion und weitere 1000 ml als 2. Fraktion aufgefangen. Nach dem Wechseln der Vorlage wird mit Essigester weitereluiert, bis man 1.5 l als 3. Fraktion erhalten hat. Die 1. Fraktion enthält 5.7 g (50%) 9, die 2. Fraktion 180 mg -Dibenzoyl-benzol und die 3. Fraktion 0.7 g (5.3%) 71

vom Schmp. 240° (zugeschm. Röhrchen, Zers.).

66 aus 9

Die Umsetzung von 9 mit Eisessig/konz. Salzsäure erfolgt analog der von 59. Aus 200 mg 9 werden nach dem Umkristallisieren aus Methanol 160 mg (84%) 66 vom Schmp. 113° erhalten.

2-Acetoxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (73)

a) Versuch einer reduzierenden Ätherspaltung von 9

In einen 250 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler bringt man 100 ml Eisessig, 7 g Zinkstaub und 1 g 9 und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei eine zunehmende blaue Fluoreszenz zu beobachten ist. Es wird von nicht aufgelöstem Zink abfiltriert, das eingeeengte Filtrat mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther. Phase wird mit Bicarbonatlösung neutralisiert, mit ges. Kochsalzlösung neutral gewaschen und getrocknet. Beim Entfernen des Äthers i. Vak. verbleibt ein farbl. Öl, das in wenig Äther aufgenommen und mit so viel Methanol versetzt wird, bis Flocken ausfallen, die beim Stehenlassen über Nacht kristallin werden. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Methanol werden 400 mg (36%) 2-Acetoxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (73) vom Schmp. 89° erhalten.

b) Umsetzung von 9 mit Eisessig

Die Umsetzung erfolgt analog a), jedoch ohne Zugabe von Zink. Aus 310 mg 9 werden 150 mg (42%) 73 erhalten. Die IR- und NMR-Spektren sind mit denen der unter a) erhaltenen Substanz identisch.

NMR(60 MHz, CCl_4 , TMS):

Phenylprotonen	1.9-3.2 τ	(m, 15H)
-OCH ₂ -	5.12 τ	(s, 2H)
CH ₃ CO-O-	8.05 τ	(s, 3H)

$C_{25}H_{20}O_2$ (352.4) Ber. C 85.20 H 5.72
Gef. C 85.46 H 5.69

2-Hydroxymethyl-1.4-diphenyl-naphthalin (68) aus 73

In einem 10 ml-Kolben mit Rückflußkühler werden 175 mg 73 mit 100 mg Kaliumhydroxid in 2.5 ml Wasser und 5 ml Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. und extrahiert den Rückstand fünfmal mit je 10 ml Äther. Die Äther. Phasen werden vereinigt, mit ges. Kochsalzlösung neutralgewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers i. Vak. verbleibt ein farbl. Öl, das beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin wird. Umkristallisieren aus Methanol ergibt 77 mg (50%) 68 vom Schmp. $104-105^{\circ}$. Die Substanz ist mit der aus 67 erhaltenen identisch.

6.7-Dihydro-6.9-diphenyl-5H-benzocycloheptenon-(5) (74) aus 10

100 mg des Mischkristallisats aus 14% 9 und 86% 10 (siehe Seite 87) werden in 1 ml Eisessig gelöst, mit 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und einige Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 3 Tropfen Wasser werden beim Abkühlen und Anreiben Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 128° schmelzen. Ausbeute 60 mg (60%).

IR: 1672 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CS_2 , TMS):

Phenylprotonen	2.4-3.35 τ	(m, 14H)
Olefinproton	3.71 τ	(4 Linien, 1H)
C-6	6.03 τ	(4 Linien, 1H)
C-7	6.88-7.79 τ	(16 Linien, 2H)

Mol.-Gew. 310 (massenspektrometr.)

$C_{23}H_{18}O$ (310.4) Ber. C 89.00 H 5.85
Gef. C 88.75 H 5.84

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Aus Methanol/Wasser, Schmp. 95° .

6.7-Dihydro-6.9-diphenyl-5H-benzocycloheptenon-(5) (74) aus 71

- a) Die Umsetzung erfolgt analog derjenigen von 10 mit Eisessig/konz. Salzsäure.
Aus 200 mg 71 werden 160 mg (85%) farbl. Kristalle vom Schmp. 128° erhalten. Es wurde aus Aceton/Methanol (2:1) umkristallisiert.
- b) 100 mg 71 werden in 3.5 ml wasserfreier Ameisensäure unter leichtem Erwärmen gelöst. Man erhitzt kurz zum Sieden und läßt langsam abkühlen, wobei sich Kristalle abscheiden, die abgesaugt und bei 60° und 0.5 Torr über KOH getrocknet werden. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (2:1) werden 80 mg (85%) 74 vom Schmp. 128° erhalten.

Umsetzung des trans-Diols 70 mit Eisessig/konz. Salzsäure

50 mg 70 werden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und mit 0.5 ml Eisessig 1 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend werden die Säuren bei 90° i. Vak. entfernt und aufgrund des NMR-Spektrums des Rückstandes der Gehalt an 66 und 74 ermittelt. In der Mischung liegen ca. 80% 66 und 20% 74 vor.

6.7-Dihydro-5-hydroxy-6.9-diphenyl-5H-benzocyclohepten (77)

In einem 50 ml-Rundkolben mit Magnetrührer und Umlauftrichter mit CaCl_2 -Trockenrohr werden 100 mg LiAlH_4 in 10 ml absol. Äther vorgelegt. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 310 mg 74 in 15 ml absol. Äther zu. Nachdem alles zuge tropft ist kocht man noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Dann kühlt man mit Eis und versetzt unter Rühren vorsichtig tropfenweise mit so viel Eiswasser, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird, anschließend mit 2 ml 10-proz. Schwefelsäure, wodurch der Aluminiumhydroxidniederschlag gelöst wird. Man trennt die organische Phase im Schütteltrichter ab, äthert noch dreimal aus, vereinigt die Äther. Phasen, wäscht mit ges. Kochsalzlösung neutral und trocknet über Magnesiumsulfat. Beim Entfernen des Äthers hinterbleibt ein farbl. Öl, das bei folgen-

der Behandlung kristallin wird: Man löst das Öl in wenig Methanol und gibt in der Hitze so viel Wasser zu, bis eine auftretende leichte Trübung gerade bestehen bleibt. Beim langsamen Abkühlen erhält man Kristalle, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden; Schmp. 123° . Ausbeute 170 mg (54.5%).

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS):

Phenylprotonen	2.55-3.2 τ	(m, 14H)
Olefinproton	3.57 τ	(t, 1H)
C-5	4.98 τ	(bei Kopplung mit OH-Proton t, sonst d, $J_{5,6} = 7.5$ Hz; 1H)
C-6	5.9-6.4 τ	(zwei t, 1H)
C-7	7.5-8.1 τ	(m, 2H)
-OH	8.4 τ	(bei Kopplung mit C-5 d, sonst s, 1H)

Mol.-Gew. 312 (massenspektrometr., M - H_2O 294)

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$ (312.4)	Ber. C 88.42	H 6.45
	Gef. C 87.35	H 6.56

6.9-Diphenyl-5H-benzocyclohepten (79)

45 mg 77 werden in einem NMR-Röhrchen in 0.4 ml CCl_4 gelöst und zunächst mit 1 Tropfen verd. - und anschließend mit 1 Tropfen konz. - H_2SO_4 versetzt. Es bildet sich ein roter Niederschlag, der sich beim Schütteln mit 3 Tropfen Wasser wieder löst. Die überstehende H_2SO_4 wird mit einem Wattestäbchen abgesaugt und die CCl_4 -Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, das jedesmal mit einem Wattestäbchen abgesaugt wird. Nach der Aufnahme des NMR-Spektrums wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus n-Propanol umkristallisiert. Ausbeute 20 mg (42%) farbl. Kristalle vom Schmp. 103° .

NMR (60 MHz, CS_2 , TMS):

Phenylprotonen	2.4-3.1 τ	(m, 14H)
Olefinprotonen	3.46 τ	(Mitte eines AB-Systems, 2H, $J = 6$ Hz)

-CH₂- 6.55 τ (s, 2H); bei -28° ein AB-System mit
J = 12 Hz. Koalesz.-Temp.: -8°.

UV (n-Heptan): $\lambda_{\max}$: 209 (ϵ = 38400), 233 (ϵ = 20250),
249 (ϵ = 22400) und 320 m μ (ϵ = 20500).

C ₂₃ H ₁₈ (294.4)	Ber.	C 93.84	H 6.16
	Gef.	C 93.85	H 6.00

endo-1.5.6.7-Tetraphenyl-8-oxo-tricyclo[3.2.1.0^{2.4}]octen-(6)
(82)

In eine Lösung von 10 g Tetracyclon in 150 ml Chloroform wird bei Raumtemperatur unter Rühren aus 46 g Allylchlorid und 24 g Natriumamid frisch bereitetes Cyclopropen so lange eingeleitet, bis die purpurne Farbe der Lösung verschwunden ist. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 6.6 g (60%) vom Schmp. 164° (Decarbonylierung)¹³.

C ₃₂ H ₂₄ O (424.5)	Ber.	C 90.53	H 5.70
	Gef.	C 90.13	H 5.63

Versuch der Tosylhydrazonbildung aus 82

5.6 g Tosylhydrazin werden unter leichtem Erwärmen in 45 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 12.7 g 82 in 100 ml Benzol versetzt. Man läßt über Nacht stehen und saugt andern-tags die ausgefallenen Kristalle ab. Es handelt sich dabei um unverändertes 82. Die Kristalle wurden wieder mit dem Filtrat vereinigt und unter Zusatz von 2 ml Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen und Abkühlen erhält man 11 g (92%) 2.3.4.5-Tetraphenyl-1.3.5-cycloheptatrien (84), während das eingesetzte Tosylhydrazin in der Mutterlauge ge-löst bleibt. 84 besitzt nach dem Umkristallisieren aus n-Pro-panol einen Schmp. von 168°.

C ₃₁ H ₂₄ (396.5)	Ber.	C 93.90	H 6.10
	Gef.	C 93.76	H 5.96

endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (90)

Eine Lösung von 11.5 g Tetracyclon in 150 ml Chloroform wird mit 35 g Acrolein versetzt und 2 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die purpurne Farbe der Reaktionsmischung verschwunden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Acroleins verbleibt ein orangefarbenes Öl, das beim Versetzen mit wenig Essigester (ca. 5 ml) nach 2-stdg. Stehen kristallin wird. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 12 g (91%) 90 vom Schmp. 177° (Rotfärbung und Zers.).

IR: 1779, 1718 cm⁻¹

NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS):

-CHO	-0.17 τ (d, 1H) J= 3 Hz
Phenylprotonen	2.4-3.4 τ (m, 20H)
C-5x	5.75-6.1 τ (m, 1H)
C-6	6.95-7.65 τ (m, 2H)

Mol.-Gew. 440 (massenspektrometr., M - CO 412)

C ₃₂ H ₂₄ O ₂ (440.5)	Ber. C 87.24	H 5.49
	Gef. C 86.69	H 5.43

endo-5-Formyl-7-oxo-1.2.3.4-tetraphenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-tosylhydrazon-(5) (91)

6 g 90 werden in einer Mischung aus 200 ml Äthanol und 100 ml n-Propanol gelöst, die etwas trübe Lösung durch ein Faltenfilter filtriert und mit 2.55 g Tosylhydrazin und 0.5 ml Eisessig versetzt. Man erhitzt kurz zum Sieden und läßt die Mischung 48 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit haben sich 6 g farbl. Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und zweimal mit Methanol gewaschen werden. Beim Einengen und Abkühlen der Mutterlauge werden weitere 0.5 g 91 erhalten. Ausbeute 6.5 g (79%). Zur Analyse wird aus n-Propanol umkristallisiert; Schmp. 191°.

IR: 1779, 1631, 1324, 1165 cm^{-1}

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (608.7)	Ber. C 76.95	H 5.29	N 4.60
	Gef. C 76.92	H 5.37	N 4.17

Spaltung des Tosylhydrazons 91

In einen mit Rückflußkühler (Luftkühlung), Umlauftropftrichter und Stickstoff-Einleitungsrohr (mit Hahn) versehenen 250 ml-Dreihalskolben wird 1 g Natriummethanolat in 50 ml absol. Diglyme gegeben. Zu dieser Mischung wird unter Rühren bei einer Temp. von 160-165° eine Suspension von 5 g 91 in 50 ml absol. Diglyme im Laufe von 45 Min. zugetropft. Durch Anlegen eines leichten Vakuums an das Stickstoff-Einleitungsrohr wird das entstehende Methanol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nachdem alles zugetropft ist hält man die Mischung noch 45 Min. bei 160° und läßt dann auf ca. 80° abkühlen. Daraufhin gießt man in 250 ml Wasser, schüttelt dreimal mit je 100 ml Äther aus, vereinigt die äther. Phasen und wäscht mit ges. Kochsalzlösung neutral. Der Äther wird i. Vak. und das zurückbleibende, noch vorhandene Diglyme im Ölvakuum entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol oder Methanol/Aceton (2:1) erhält man 2.1 g (61%) farbl. Kristalle vom Schmp. 187°. Die Struktur der Verbindung ist nicht bekannt.

IR: 1692 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS):

2.37-	} (m, 20H) Phenylprotonen
3.32 τ	
3.9 τ	(s, 2H)
6.8 τ	(s, 2H)

Mol.-Gew. 424 (massenspektrometr., M - CO 396)

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}$ (424,5)	Ber. C 90.53	H 5.70
	Gef. C 90.66	H 5.57

Glyoxal-bis-tosylhydrazon (102)

Man löst 35 g Tosylhydrazin bei 40° in der gerade ausreichenden Menge Methanol (ca. 300 ml) und gibt 9.5 ml 40-proz. Glyoxal-lösung hinzu. Nachdem man die Reaktionsmischung mit 2 ml Eisessig versetzt hat, läßt man sie ca. 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nun wird das ausgefallene Glyoxal-bis-tosylhydrazon abgesaugt und mit eiskaltem Methanol gewaschen.

Zur Analyse wurde eine Probe dreimal aus Pyridin/Äthanol (1:1) umkristallisiert und 20 Stdn. i. Vak. bei 80° über Silicagel getrocknet. Farbl. Kristalle vom Schmp. 144° (Zers.); Ausbeute 25 g (72%).

IR: 3200, 1650, 1620, 1340, 1160, 815 cm⁻¹

C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₂ (394.5)	Ber.	C 48.71	H 4.60	N 14.20
	Gef.	C 49.08	H 4.77	N 14.06

Spaltung des Tosylhydrazons 102

In zwei Ansätzen werden insgesamt 40 g 102 in 250 ml Diglyme zu 21 g Natriummethanolat in 250 ml Diglyme und 50 g α-Methylstyrol bei 160° zugetropft.

Zum Nachweis des Acetylens werden zusätzlich zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen an die Kühlfallen angeschlossen, von denen die erste eine ammoniakalische Kupfer(I)-salzlösung¹²⁰⁾ und die zweite eine 5-Proz. Äthanol. Silbernitratlösung enthält. Während der Spaltung scheiden sich rotes Kupfer(I)-acetylid und farbloses Silber(I)-acetylid ab.

Das aus dem Kühlfalleninhalt isolierte Acetaldehyd-dimethylacetal (2-3%) wird gaschromatographisch gereinigt; es wurde eine 6m-Säule, die mit 30% Carbowax 20 M auf Chromosorb W belegt war, benutzt. Als Trägergas diente Helium, die Ofentemp. betrug 75°.

NMR (100 MHz, CCl₄, TMS):

-O-CH-O-	5.52 τ (q, 1H)
-OCH ₃	6.80 τ (s, 6H)
-CCH ₃	8.77 τ (d, 3H)

Die basische Reaktionsmischung wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und mit n-Hexan mehrmals extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird α -Methyl-styrol unverändert und quantitativ zurückerhalten. Die wässrige Phase wird mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich 1-p-Toluolsulfonamido-1.2.3-triazol (104) abscheidet. Nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Methanol werden 18 g (76%) farbl. Kristalle vom Schmp. 154° erhalten.

NMR (100 MHz, d_6 -Aceton, TMS):

-CH=CH-	2.05 τ und 2.32 τ (je d, 1H)
-C ₆ H ₄ -	2.35-2.70 τ (m, 4H)
Tosyl-CH ₃	7.60 τ (s, 3H)

C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S (238.3)	Ber.	C 45.36	H 4.23	N 23.52
	Gef.	C 45.15	H 4.28	N 23.71

Hexandion-(3.4)-bis-tosylhydrazon (105)

55.8 g Tosylhydrazin werden unter leichtem Erwärmen in 400 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2 ml konz. Salzsäure tropft man unter Rühren 16 g Hexandion-(3.4)¹²¹⁾ langsam zu, wobei sich 105 abscheidet. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit kaltem Methanol nach. Ausbeute 38 g (77%) farblose Kristalle. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pyridin/Äthanol (1:1) beträgt der Schmp. 181° (Zers.).

IR: 3200, 1600, 1340, 925, 817 cm^{-1}

C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ S ₂ (450.6)	Ber.	C 53.30	H 5.81	N 12.43
	Gef.	C 53.69	H 5.82	N 12.10

Spaltung des Tosylhydrazons 106

30 g 105 in 200 ml Diglyme und 13.5 g Natriummethanolat in 150 ml Diglyme, dem 5 g Kupferkatalysator¹²²⁾ zugesetzt sind, ergeben nach der Aufarbeitung der wässrigen Phase, wie es bei der Zersetzung von 102 beschrieben wurde, ein braunes

Öl. Es wird in Methanol an basischem Aluminiumoxid (Akt.I) chromatographiert und liefert nach dem Umkristallisieren aus wenig Äthanol 17 g (87%) farbl. Kristalle vom Schmp. 149°.

NMR-Spektrum von 1-p-Toluolsulfonamido-4.5-diäthyl-1.2.3-triazol (106) (100 MHz, d₆-Aceton, TMS):

Phenylprotonen	2.3-2.7 τ (m, 4H)
Äthyl-CH ₂ -	7.18 und 7.32 τ (jeweils q, 2H)
Tosyl-CH ₃	7.55 τ (s, 3H)
Äthyl-CH ₃	8.80 τ (t, 6H)

C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₂ S (294.4)	Ber. C 53.04	H 6.16	N 19.02
	Gef. C 54.10	H 6.34	N 18.78

5-Methoxy-1-tosyl-4.4-dimethyl-Δ²-pyrazolin (110)

Man erhält 110 durch Umsetzen von 107 mit Tosylhydrazin nach der bei der Darstellung von 105 beschriebenen Methode als farbl. Kristalle vom Schmp. 108° (aus Methanol); Schmp.¹⁰⁸: 108°.

IR: 1350, 1175, 1050, 820 cm⁻¹

NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS):

Phenylprotonen	2.15-2.80 τ (m, 4H)
C-3	3.22 τ (s, 1H)
C-5	5.31 τ (s, 1H)
-OCH ₃	6.55 τ (s, 3H)
Tosyl-CH ₃	7.64 τ (s, 3H)
-CH ₃	8.90 und 9.28 τ (je s, 3H)

C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (282.3)	Ber. C 55.31	H 6.43	N 9.92
	Gef. C 55.66	H 6.28	N 10.20

Dimethylmalondialdehyd-bis-tosylhydrazon (111)

16.2 g 107 werden mit 32 ml Wasser und 0.5 ml konz. Salzsäure unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt bis alles in

Lösung gegangen ist. Nach kurzer Zeit scheiden sich Öltröpfchen aus, die sich im Gegensatz zu 107 am Boden ansammeln. Die Mischung wird mit so viel Methanol versetzt, bis sich das meiste gelöst hat und man gießt dann alles zu einem Gemisch aus 45 g Tosylhydrazin in 120 ml Methanol. Unter Rühren wird rasch auf dem Wasserbad erhitzt und gerade so viel Wasser zugegeben, daß in der Hitze kein milchiger Niederschlag auftritt. Man erhitzt noch 10 Min., läßt erkalten, saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht sie mit wenig Methanol. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin/Äthanol (1:1) oder einem Propanol/Butanol-Gemisch werden 25.2 g (58%) farbl. Kristalle vom Schmp. 170° erhalten. Die Ausbeuten verschiedener Ansätze liegen zwischen 45 und 73%.

$C_{19}H_{24}N_4O_4S_2$ (436.5)	Ber. C 52.28	H 5.54	N 12.83
	Gef. C 52.32	H 5.34	N 12.60

Spaltung des Tosylhydrazons 111

22 g 111 in 100 ml Diglyme und 11 g Natriummethanolat in 150 ml Diglyme ergeben ein Destillat, das mit der gleichen Menge Eiswasser versetzt und unterhalb 10° mit wenig Benzol ausgeschüttelt wird. Die gekühlte Benzollösung wird bei 24° an einer 6m-Säule 20% Glycerin-di-(β -cyanäthyl)-äther auf Chromosorb W mit Helium gaschromatographiert.

a) 3.3-Dimethyl-cyclopropen (112)

IR (CCl_4): 1629, 1453, 1368, 1276, 1012 cm^{-1} ;
 IR⁽¹²³⁾: 1632 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS):

Olefinprotonen 2.73 τ (m, 2H)

-CH₃ 8.86 τ (t, 6H)

NMR⁽¹¹¹⁾: 2.68 τ (s)

8.85 τ (t) J = 0.7 Hz

b) 1-Methyl-cyclobuten (113)

IR (CCl_4): 1637, 1439, 1372, 1279, 1190, 1172, 857 cm^{-1}

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS):

Olefinproton 4.44 τ (m, 1H)
 $-\text{CH}_2-$ 7.68 τ (m, 4H)
 $-\text{CH}_3$ 8.35 τ (m, 3H)

c) Eine weitere Fraktion enthält neben 113 ein Gemisch mehrerer nicht aufgeklärter Substanzen.

NMR (60 MHz, CCl_4 , TMS):

4.0 τ , 5.06 τ , 5.40 τ (qui), 7.2-7.5 τ , 8.16 τ .

3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4)-bis-tosylhydrazon (123)

Die Lösung von 27 g Tosylhydrazin, 2 ml konz. Salzsäure, 9 g 122¹⁰⁹⁾ und 200 ml Methanol wird 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird 123 abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus Isoamylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 27 g (82%) farbl. Kristalle vom Schmp. 167° (Zers.).

NMR (100 MHz, CD_3NO_2 , TMS):

Phenylprotonen 2.2-2.7 τ (m, 8H)
Tosyl- CH_3 7.58 τ (s, 6H)
 $-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ 8.51 τ (s, 6H)
 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 8.87 τ (s, 6H)

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (464.6)	Ber.	C 54.29	H 6.07	N 12.06
	Gef.	C 54.42	H 6.12	N 12.4

Spaltung des Tosylhydrazons 123

23 g 123 in 150 ml Tetraglyme und 11 g Natriummethanolat in 200 ml Tetraglyme ergeben nach der gaschromatographischen Reinigung ca. 2-3% Tetramethyl-cyclopropen (124); 6m-Säule 30% Carbowax 20 M auf Chromosorb W, 75° und Helium als Trägergas.

IR (CCl_4): 1872, 1365, 1180, 1082 cm^{-1} ;

IR¹²⁴⁾: 1865 cm^{-1}

NMR (100 MHz, CCl_4 , TMS):

je ein Singulett bei 8.10 τ und 8.96 τ mit den relativen Intensitäten 1:1.

NMR¹²⁴): 8.25 τ und 9.13 τ .

Hexandion-(2.5)-bis-tosylhydrazon (128)

70 g Tosylhydrazin werden bei ca. 40° in 500 ml Methanol gelöst, mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt und dazu 20 g 127 gegeben. Nach 3 Stdn. wird ausgefallenes 128 abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 80 g (79%) farbl. Kristalle vom Schmp. 167° (Zers.); Schmp.⁶¹): 177-178°.

NMR (100 MHz, d_6 -DMSO, TMS):

Phenylprotonen	2.2-2.7 τ (m, 8H)
-CH ₂ -	6.60 τ (s, 4H)
Tosyl-CH ₃	7.62 τ (s, 6H)
-N=C-CH ₃	8.27 τ (s, 6H)

Spaltung des Tosylhydrazons 128

45 g 128 in 250 ml Tetraglyme und 21.5 g Natriummethanolat in 200 ml Tetraglyme ergeben nach der gaschromatographischen Trennung des Kühlfalleninhalts, wie es bei der Spaltung von 123 beschrieben wurde, in 19-proz. Ausbeute trans-trans-Hexadien-(2.4) (129) und cis-trans-Hexadien-(2.4) (130) im Verhältnis 79:21.

IR¹²⁵) (CCl_4);

129: 1645, 1448, 992 cm^{-1}

130: 1660, 1450, 985, 820, 705 cm^{-1}

NMR (100 MHz, CCl_4 , TMS);

<u>129</u> : C-3, C-4	4.1 τ (m, 2H)
C-2, C-5	4.6 τ (m, 2H)
CH ₃ -	8.30 τ (d, 6H)

130: C-3, C-4 3.6-4.3 τ (m, 2H)
 C-2, C-5 4.3-4.9 τ (m, 2H)
 CH₃- 8.25 τ (t = 2d, 6H)

Fumardialdehyd-bis-tosylhydrazon (134)

11.7 g 2.5-Dimethoxy-dihydrofuran¹¹⁰⁾ (132) werden in 100 ml kochendes Wasser gegossen, das mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt worden war. Die entstandene Lösung von 133 wird nun auf 20° abgekühlt und langsam unter Rühren zu einer 35° warmen Lösung von 35 g Tosylhydrazin in 250 ml Methanol zuge- tropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Ist die Lö- sung heißer als 40° zersetzt sich die Reaktionsmischung unter Schwarzfärbung. Man rührt noch 30 Min., saugt das ausgefalle- ne 134 ab und wäscht mehrmals mit Methanol nach. Durch Umfäl- len aus 50-proz. wäss. Methanol, in dem 25 g Kaliumhydroxid gelöst sind, kann es gereinigt werden. Zum Ausfällen wird 2n-HCl verwendet. Ausbeute 31 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 177° (Zers.).

NMR (100 MHz, d₆-DMSO, TMS):

Phenylprotonen	2.25-2.65 τ	} (m, 10H)
-N=CH-	2.34 τ	
-CH=CH-	3.48 τ (d-d, 2H)	
		$J_{a,b} = 7 \text{ Hz}$
		$J_{a,b'} = 2.5 \text{ Hz}$
Tosyl-CH ₃	7.62 τ (s, 6H)	

Spaltung des Tosylhydrazons 134

21 g 134 in 150 ml Diglyme und 11 g Natriummethanolat in 200 ml Diglyme werden während der Zersetzung mit einem kräf- tigen Stickstoffstrom durchsetzt. Zum Nachweis von Butatrien (135) wird der Kühlfalleninhalt in 250 ml stickstoffgesättig- tem Tetrachlorkohlenstoff von 0° gelöst und während 24 Stdn. unter Rühren und Luftausschluß mit einer Mischung von 200 ml Tetrachlorkohlenstoff und einigen Tropfen Brom versetzt¹¹²⁾.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Nebenprodukte i. Vak. bei 2 Torr werden nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 500 mg (3%) Kristalle vom Schmp. 71° erhalten, die mit einem authent. Präparat¹¹³⁾ keine Schmelzpunktsdepression zeigen und deren NMR-Spektren identisch sind.

NMR (60 MHz und 100 MHz, CDCl_3 , TMS):

$-\text{CH}_2\text{Br}$ 5.55 τ (s).

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) Eine umfassende Übersicht findet sich bei W. Kirmse, "Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1969.
- 2) G.L.Closs und R.A.Moss, J.Amer.chem.Soc. 86, 4042 (1964).
- 3) W.R.Bamford und T.S.Stevens, J.chem.Soc.[London] 1952, 4735.
- 4) J.W.Powell und M.C.Whiting, Tetrahedron[London] 7, 305 (1959); 12, 168 (1961).
- 5) L.Friedman und H.Shechter, J.Amer.chem.Soc. 81, 5512 (1959).
- 6) C.H.De Puy und D.H.Froemdsdorf, J.Amer.chem.Soc. 82, 634 (1960).
- 7) R.H.Shapiro, J.H.Duncan und J.C.Clopton, J.Amer.chem.Soc. 89, 1442 (1967).
- 8) J.K.Blatchford und M.Orchin, J.org.Chemistry 29, 839 (1964).
- 9) I.A.D'yakonov und R.R.Kostikov, J.allg.Chem.(russ.) 34, 3843 (1964).
- 10) P.S.Wharton und T.I.Bair, J.org.Chemistry 30, 1681 (1965).
- 11) S.Akiyoshi und T.Matsuda, J.Amer.chem.Soc. 77, 2476 (1955).
- 12) D.D.Phillips, J.Amer.chem.Soc. 77, 5179 (1955).
- 13) M.A.Battiste und T.J.Barton, Tetrahedron Letters[London] 1968, 2952.
- 14) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 460, 98 (1928);
K.Alder und G.Stein, ibid. 514, 197 (1934);
K.Alder und G.Stein, ibid. 525, 247 (1936).
- 15) O.Diels und K.Alder, ibid. 478, 137 (1930).
- 16) K.Alder und G.Stein, Angew.Chem. 50, 510 (1937).
- 17) Vgl.: J.G.Martin und R.Hill, Chem.Reviews 61, 537 (1961) und
J.Sauer, Angew.Chem. 79, 76 (1967).
- 18) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
- 19) R.V.Moen und H.S.Makowski, Analytic.Chem. 39, 1860 (1967).
- 20) R.G.Foster und M.C.Mc Ivor, Chem.Comm. 1967, 280.
- 21) J.G.Dinwiddie jr. und S.P.Mc Manus, J.org.Chemistry 30, 766 (1965).
- 22) P.Laszlo und P.von R.Schleyer, J.Amer.chem.Soc. 85, 2709 (1963).
- 23) J.C.Davis und T.V.van Auken, J.Amer.chem.Soc. 87, 3900 (1965).
- 24) E.Pretsch, H.Immer, C.Pasual, K.Schaffner und W.Simon, Helv. Chim.Acta 50, 105 (1967).

- 25) P.M.Submaranian, M.T.Emerson und N.A.Le Bel, J.org.Chemistry 30, 2624 (1965).
- 26) R.R.Fraser, Can.J.Chem. 40, 78 (1962).
- 27) R.J.Quellette und G.E.Booth, J.org.Chemistry 30, 423 (1965).
- 28) K.Tori, Y.Takano und K.Kitahonoki, Chem.Ber. 97, 2798 (1964).
- 29) D.B.Roll, B.J.Nist und A.C.Huitric, Tetrahedron [London] 20, 2851 (1964).
- 30) J.P.Snyder und D.G.Farnum, J.org.Chemistry 31, 1699 (1966).
- 31) Eine Zusammenfassung weiterer diesbezüglicher Literaturstellen findet sich bei L.M.Jackman und S.Sternhell "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, London 1969.
- 32) K.Tori und K.Kitahonoki, J.Amer.chem.Soc 87, 386 (1965).
- 33) H.Staudinger und K.Miescher, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1905 (1916).
- 34) K.B.Wiberg und W.J.Bartley, J.Amer.chem.Soc. 82, 6375 (1960).
- 35) H.E.Simmons und R.D.Smith, J.Amer.chem.Soc. 81, 4256 (1959).
- 36) S.C.Clarke und B.L.Johnson, Tetrahedron Letters [London] 1967, 617; ohne nähere Angaben.
- 37) Vor kurzem wurde über eine Synthese von 41 berichtet:
J.Daub und P.von R.Schleyer, Angew.Chem. 80, 446 (1968).
- 38) D.H.Paskovich und P.W.N.Kwok, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2227.
- 39) J.A.Smith, H.Shechter, J.Bayless und L.Friedman, J.Amer.chem. Soc. 87, 659 (1965).
- 40) C.L.Bird, H.M.Frey, I.D.R.Stevens, Chem.Comm. 1967, 707.
- 41) W.R.Moore, W.R.Moser und J.E.La Prade, J.org.Chemistry 28, 2200 (1963).
- 42) C.Cupas, W.E.Watts und P.von R.Schleyer, Tetrahedron Letters [London]1964, 2503.
- 43) R.C.De Selms und C.M.Combs, J.org.Chemistry 28, 2206 (1963).
- 44) K.Alder, S.Hartung und O.Netz, Chem.Ber. 90, 1 (1957).
- 45) W.Kraus und R.Dewald, Liebigs Ann.Chem. 689, 21 (1965).
- 46) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 470, 62 (1929).
- 47) P.K.Freeman, V.N.M.Rao und G.E.Bigam, Chem.Comm. 1965, 511.
- 48) J.W.Hamersma und E.I.Snyder, J.org.Chemistry 30, 3985 (1965).
- 49) D.J.Patel, M.E.H.Howden und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 85, 3218 (1963).

- 50) S.J.Cristol, T.W.Russell und D.I.Davies, J.org.Chemistry 30, 207 (1965).
- 51) S.Bank, C.A.Rowe, A.Schriesheim und L.A.Naslund, J.Amer. chem.Soc. 89, 6897 (1967).
- 52) P.K.Freeman, V.N.M.Rao, D.E.George und G.L.Fenwick, J.org.Chemistry 32, 3958 (1967).
- 53) K.Tori und M.Ohtsuru, Chem.Comm. 1966, 886.
- 54) H.E.Simmons, E.P.Blanchard und H.D.Hartzler, J.org.Chemistry 31, 295 (1966).
- 55) P.Kurtz in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. VIII, S. 279, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.
- 56) G.R.Harvey, J.org.Chemistry 31, 1587 (1966).
- 57) H.J.Bestmann und H.Schulz, Angew.Chem. 73, 27 (1961); Liebigs Ann.Chem. 674, 11 (1964). Vgl. auch H.J.Bestmann, Angew.Chem. 77, 651 (1965).
- 58) E.Zbiral und E.Werner, Mh.Chem. 97, 1797 (1966).
- 59) J.M.Muchowski, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1773.
- 60) vgl. B.Elstert, M.Regitz, G.Heck und H.Schwall, "Aliphatische Diazoverbindungen" in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl. Bd. X/4, S. 566, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- 61) R.K.Bartlett und T.S.Stevens, J.chem.Soc. [London] 1967, 1964.
- 62) H.Staudinger, L.Hammet und J.Siegwart, Helv.chim.Acta 4, 228 (1921).
- 63) M.Regitz, W.Anschütz und A.Liedhegener, Chem.Ber. 101, 3774 (1968).
- 64) G.J.Karabatsos, J.D.Graham und F.M.Vane, J.Amer.chem.Soc. 84, 753 (1962).
- 65) G.J.Karabatsos, B.L.Shapiro, F.M.Vane, J.S.Fleming und J.S.Ratka, J.Amer.chem.Soc. 85, 2784 (1963).
- 66) G.J.Karabatsos und R.A.Taller, J.Amer.chem.Soc. 85, 3624 (1963).
- 67) G.J.Karabatsos, F.M.Vane, R.A.Taller und N.Hsi, J.Amer. chem.Soc. 86, 3351 (1964).
- 68) M.L.Filleux-Blanchard und G.J.Martin, Bull.Soc.chim. France 1968, 2618.
- 69) J.Sauer, Tetrahedron Letters [London] 1966, 731.

- 70) A.Etienne, A.Spire und E.Toromanoff, Bull.Soc.chim. France 1952, 750.
- 71) M.S.Newman, J.org.Chemistry 26, 2630 (1961).
- 72) R.Adams und R.B.Wearn, J.Amer.chem.Soc. 62, 1233 (1940).
- 73) G.M.Kaufmann, J.A.Smith, G.G.van der Strouw und H.Shechter, J.Amer.chem.Soc. 87, 935 (1965).
- 74) W.G.Dauben und F.G.Willey, J.Amer.chem.Soc. 84, 1497 (1962).
- 75) S.Masamune, Angew.Chem. 80, 632 (1968).
- 76) A.Le Berre und G.Lonchambon, Bull.Soc.chim.France 1967, 4328.
- 77) C.D.Gutsche und D.Redmore, Carbocyclic Ring Expansion Reactions, S.137; Academic Press, New York und London, 1968.
- 78) R.Weiss und A.Abeles, Monatsh.Chem. 61, 162 (1932).
- 79) A.Etienne, A.Spire und E.Toromanoff, Compt.rend. 230, 306 (1950).
- 80) J.Robert, Ann.chim.[Paris] 7, 772 (1952).
- 81) G.L.Closs und K.D.Krantz, J.org.Chemistry 31, 638 (1966).
- 82) A.Guyot und J.Catel, Bull.Soc.chim. 35, 1138 (1906).
- 83) A.Guyot und J.Catel, Bull.Soc.chim. 35, 1127 (1906).
- 84) R.C.Olberg, H.Pines und V.N.Ipatieff, J.Amer.chem.Soc. 66, 1096 (1944).
- 85) M.Hanack und H.-J.Schneider, Fortschr.chem.Forsch. 8, 554 (1967), Angew.Chem. 79, 709 (1967).
- 86) G.Wittig, W.Stilz und E.Knauss, Angew.Chem. 70, 166 (1958).
- 87) G.Wittig, E.Knauss und K.Niethammer, Liebigs Ann.Chem. 630, 10 (1960).
- 88) W.Tochtermann, G.Schnabel, A.Mannschreck, Liebigs Ann.Chem. 705, 169 (1967).
- 89) M.B.Rubin, J.org.Chemistry 29, 3333 (1964).
- 90) F.A.L.Anet, J.Amer.chem.Soc. 86, 458 (1964).
- 91) J.Rigoudy und P.Courtot, Tetrahedron Letters[London] 1961, 95.
- 92) H.M.Walborsky und J.F.Pendleton, J.Amer.chem.Soc. 82, 1405 (1960).
- 93) D.J.Cram und F.A.Abd Elhafez, J.Amer.chem.Soc. 74, 5828 (1952).

- 94) W.G.Dauben, G.J.Fonken und D.S.Noyce, J.Amer.chem.Soc. 78, 2579 (1956).
- 95) H.Tanida, T.Tsuji und I.Irie, J.Amer.chem.Soc. 89, 1953 (1967);
B.Halton und M.A.Battiste, J.Amer.chem.Soc. 89, 5964 (1967).
- 96) Vgl. die theoretische Berechnung des Ions durch
R. Hoffmann, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3819.
- 97) R.Moss und J.Whittle, Chem.Comm. 1969, 341.
- 98) G.Wittig und A.Krebs, Chem.Ber. 94, 2360 (1961).
- 99) G.Maier, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3603.
- 100) H.Musso und U.Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).
- 101) G.D.Buckley, L.H.Cross und H.N.Ray, J.chem.Soc. [London] 1950, 2714.
- 102) Präparat der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigs-
hafen.
- 103) L.Friedman und H.Shechter, J.Amer.chem.Soc. 82, 1002 (1960).
- 104) P.K.Freeman und D.Kuper, J.org.Chemistry 30, 1047 (1965).
- 105) J.W.Wilt, J.M.Kosturik und R.Orlowski, J.org.Chemistry 30, 1052 (1965).
- 106) W.Kirmse und K.H.Pook, Chem.Ber. 98, 4022 (1965);
Angew.Chem. 78, 603 (1966).
- 107) J.Shabtai und E.Gil-Av, J.org.Chemistry 28, 2893 (1963).
- 108) W.Kirmse und H.-W.Bücking, Liebigs Ann.Chem. 711, 31 (1968).
- 109) J.J.Bloomfield, J.org.Chemistry 26, 4112 (1961).
- 110) D.L.Hufford, D.S.Tarbell und T.R.Koszalka, J.Amer.chem. Soc. 74, 3014 (1952).
- 111) G.L.Closs, L.E.Closs und W.A.Böll, J.Amer.chem.Soc. 85, 3796 (1963).
- 112) W.M.Schubert, T.H.Liddicoet und W.A.Lanka, J.Amer.chem. Soc. 76, 1929 (1954).
- 113) A.Valette, Ann.Chimie 1948, 644.
- 114) A.F.Bickel, J.Knoterus, E.C.Kooyman und G.C.Vegter, Tetrahedron [London] 9, 230 (1960).

- 115) K.Alder und E.Windemuth, Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 1939 (1938).
- 116) N.A.Belikova, V.G.Berezkin und A.F.Plate, Zh.Obshch. Khim. 32, 2942 (1962); Chem.Abstr. 58 8925g.
- 117) H.W.Lucien und C.T.Mason, J.Amer.chem.Soc. 71, 258 (1949).
- 118) J.A.Berson und D.A.Ben-Efraim, J.Amer.chem.Soc. 81, 4086 (1959).
- 119) J.A.Berson und S.Suzuki, J.Amer.chem.Soc. 81, 4092 (1959).
- 120) E.Pietsch und A.Kotowski, Angew.Chem. 44, 309 (1931).
- 121) J.Wegmann und H.Dahn, Helv.chim.Acta 29, 101 (1946).
- 122) E.Ebel, R.Brunner und P.Mangelli, Helv.chim.Acta 12, 23 (1929).
- 123) G.L.Closs und L.E.Closs, J.Amer.chem.Soc. 85, 99 (1963).
- 124) G.L.Closs und L.E.Closs, J.Amer.chem.Soc. 83, 1003 (1961).
- 125) Vergleiche auch L.K.Montgomery, K.Schueller und P.D. Bartlett, J.Amer.chem.Soc. 86, 627 (1964).

L e b e n s l a u f

Dr. Kurt G e i b e l

geboren am 16.1.1931 in Stuttgart-Bad Cannstatt;
verheiratet seit 19.9.1958.

1937 - 1941 Volksschule in Stuttgart

1941 - 1944 Oberschule in Stuttgart

1944 - 1946 Oberschule in Laichingen

1946 - 1950 Oberschule in Stuttgart

17.6.1950 : Reifezeugnis

Ab Sommersemester 1951 Studium der Chemie in Erlangen.

19.7.1957 : Diplom-Chemiker-Vorprüfung

17.12.1959: Mündlicher Teil der Diplom-
Chemiker-Hauptprüfung

Anschließend Diplomarbeit bei Prof. Buchta über:

"Spirane und Polyspirane"

16.5.1961 : Diplom-Chemiker-Zeugnis

Ab Mai 1961 Doktorand bei Prof. Buchta.

19.7.1963 : Promotion zum Dr. rer. nat.

Dissertation: "Spirane, Oligo- und Polyspirane
mit Cyclobutanringen"

Ab 16.8.1963 wissenschaftlicher Assistent bei Prof. Hesse.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
